

**STRUKTURUNTERSUCHUNGEN
AN SCHWEFELHALTIGEN KOMPLEXEN
RHENIUMCARBONYLDERIVATEN**

von
Günter Liehr
aus
Königsberg/Pr.

1972

1973 # 94



STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN SCHWEFELHALTIGEN KOMPLEXEN RHENIUMCARBONYLDERIVATEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Liehr

aus

Königsberg/Pr.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1972

Dekan : Universitätsprofessor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. G. Thiele

2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. E. Lindner

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1970 bis November 1972 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Für die Themenstellung und die wissenschaftliche Beratung danke ich Herrn Privatdozent Dr. G. Thiele.

Herrn Professor Dr. K. Brodersen bin ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank verpflichtet.

Bei Herrn Professor Dr. H. Burzlaff und Frau Dr. R. Böhme bedanke ich mich für die Überlassung der für die numerischen Berechnungen notwendigen Programme. Ebenso gilt mein Dank den Herren des Rechenzentrums, die mir ausreichende Rechenzeit zur Verfügung stellten und mich bei der Durchführung der Berechnungen unterstützten.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
2. Messung der Reflexintensitäten	6
3. Strukturbestimmung von Bis [tricarbonyl (diäthylthio- phosphinato) rhenium (+I)] $[(C_2H_5)_2 PSSRe(CO)_3]_2 \dots$	9
3.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Charakterisierung	9
3.2. Pattersonsynthese	11
3.3. Fourier- und Differenzenfouriersynthesen; Verfeinerung	13
3.4. Strukturbeschreibung	20
4. Strukturbestimmung von μ -Bis [tetracarbonylrhenium (+I)] -bis [tetracarbonyl (trithiocarbonato) rhenium (+I)] $(OC)_4 ReS_2CS [Re(CO)_4]_2 SCS_2 Re(CO)_4 \dots$	27
4.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Charakterisierung	27
4.2. Pattersonsynthese	29
4.3. Fourier- und Differenzenfouriersynthesen; Verfeinerung	31
4.4. Strukturbeschreibung	40
5. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen	48
5.1. Bindungslängen Re-S in Rheniumverbindungen	48
5.2. $Re-S_2-Re$ - Vierringe als Baueinheiten für Rhenium(I)- Schwefelverbindungen	49
5.3. Die Re-CO-Bindungsabstände in Abhängigkeit von den Donor- und π -Acceptoreigenschaften des Schwefels ..	50
Literaturverzeichnis	52

ZUSAMMENFASSUNG

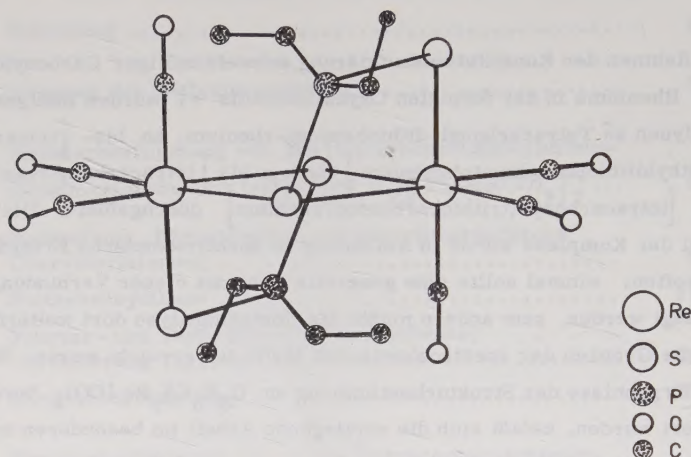
Im Rahmen der Konstitutionsaufklärung schwefelhaltiger Carbonylderivate des Rheniums in der formalen Oxydationsstufe +I wurden Röntgenstrukturanalysen an Tetracarbonyl-dithiobenzoat-rhenium, an bis- $\left[\text{tricarbonyl (diäthylthiophosphinato) rhenium} \right]$ und μ -bis $\left[\text{tetracarbonylrhenium} \right]$ -bis $\left[\text{tetracarbonyl (trithiocarbonato) rhenium} \right]$ durchgeführt. Die Auswahl der Komplexe wurde in Anlehnung an spektroskopische Erfordernisse getroffen: einmal sollte eine generelle Kenntnis dieser Verbindungstypen erlangt werden, zum andern mußte die Röntgenanalyse dort weiterführen, wo die Grenzen der spektroskopischen Methoden erreicht waren. Während die Ergebnisse der Strukturbestimmung an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ bereits publiziert wurden, befaßt sich die vorliegende Arbeit im besonderen mit den beiden dimeren Verbindungen.

Beide Komplexe kristallisieren in den triklinen Raumgruppen $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

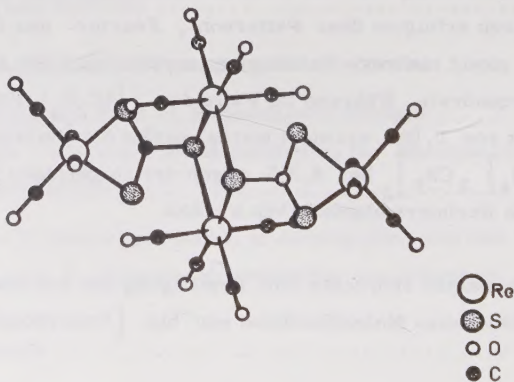
Die Sammlung der Reflexintensitäten konnte an einem in Erlangen neu errichteten Einkristalldiffraktometer vorgenommen werden. Bei beiden Analysen wurde die volle Reflexionskugel vermessen und die erhaltenen Datensätze durch Mittelung über die inversen Reflexpaare halbiert. Die Lösungen der Strukturen erfolgten über Patterson-, Fourier- und Differenzenfouriersynthesen, sowie mehrere Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Während im Falle des $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3 \right]_2$ ein R-Wert von 0,062 erreicht wurde, mußte die Verfeinerung des $\left[\left\{ \text{Re}(\text{CO})_4 \right\}_2 \text{CS}_3 \right]_2$ bei 8,3 % wegen der zu geringen Speicherkapazität des hiesigen Rechners abgebrochen werden.

Die Strukturanalyse erbrachte eine Bestätigung des aus spektroskopischen Daten geschlossenen Molekülaufbaus von bis- $\left[\text{tricarbonyl (diäthylthio-$

phosphinato) rhenium $[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$. Das Molekül stellt sich in einer räumlichen Abbildung wie folgt dar:



Der zweite Komplex wurde aufgrund der durchgeführten Analyse als μ -bis [tetracarbonylrhenium]-bis [tetracarbonyl (trithiocarbonato) rhenium] $(OC)_4ReS_2CS [Re(CO)_4]_2 SCS_2Re(CO)_4$ identifiziert. Es handelt sich um ein Molekül, in dem vier Rheniumatome über die Schwefelatome zweier planarer Trithiocarbonatgruppierungen verknüpft sind:



Die Atomabstände und Bindungswinkel beider Strukturen werden in der Arbeit untereinander und im Vergleich mit den bisher bekannten ähnlicher Strukturen diskutiert. Daraus ergeben sich folgende Gemeinsamkeiten:

- 1) Es liegen dimere Moleküle vor, die jeweils über einen identischen, planaren $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vierring verknüpft werden. Die Koordination des Rheniums ist stets verzerrt-oktaedrisch, wobei Schwefelatome und Carbonylgruppen als Liganden fungieren.
- 2) Der mittlere Rhenium (I)- Schwefelabstand beträgt $2.50 \text{ \AA}$ und bleibt ungefähr konstant. Der Winkel S-Re-S in den $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Ringen beträgt im Mittel 80° , in den $\text{C-S}_2\text{-Re}$ -Ringern 69° .
- 3) Die Bindungslängen zu den Carbonylgruppen differieren in weiten Grenzen, wobei die Verkürzung einiger Re-C - Abstände gegenüber dem Richtwert aus $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ins Auge fällt. Sie scheinen jedoch von den Donor- und π -Acceptor-Eigenschaften des Schwefels bestimmt zu werden.
- 4) Eine Metall - Metallbindung wird ausgeschlossen.

1. Einleitung

Bei den systematischen Untersuchungen des komplexchemischen Verhaltens von Carboxylato-, Dithiocarboxylato- und Dithiophosphinato-Liganden gegenüber Übergangsmetallen wurden in mehreren Arbeiten auch schwerfällige Derivate des Rheniums isoliert. So berichten Lindner und Mitarbeiter ^{1, 2, 3)} über eine Reihe von bislang unbekannten Carbonyl-dithiocarboxylato- und phosphinato-Komplexen, in denen Rhenium in der formalen Oxydationsstufe +I auftritt. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse der neuen Komplexe wurden mit Hilfe ihrer Massen-, ³¹P-NMR-, IR- und Raman-Spektren diskutiert. Da aber eine endgültige spektroskopische Einordnung die Kenntnis einiger "Grundstrukturen" erforderlich macht und die Bestimmung der Kraftkonstanten und die Normalkoordinatenanalyse nach festgelegten Bindungswinkeln und Atomabständen verlangte, lag es nahe, eine Klärung an Hand einer Röntgenstrukturanalyse herbeizuführen.

Solche Verbindungen erschienen auch aus anderen Gründen interessant. So war zu Beginn der Arbeit in der Literatur lediglich eine Röntgenanalyse einer Rhenium-Schwefelverbindung ($\text{Re S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_3$) bekannt. Da es sich dort auch noch um Rhenium in hoher Oxydationsstufe (formal +VI) handelte, erschien die Bestimmung der Rhenium-Schwefel-Bindungslängen in Verbindungen mit niedriger Oxydationsstufe des Rheniums lohnend. Zum andern galt es zu ermitteln, wie weit die Winkel S-Re-S bei erwarteter verzerrt-oktaedrischer Koordination des Rheniums von 90° abweichen.

Zu diesem Zweck wurden aus den im Arbeitskreis Prof. Dr. Lindner dargestellten Verbindungen ein ein- ein zwei- und ein offensichtlich mehrkerniger Komplex herausgesucht. Die Struktur des monomeren Tetracarbonyldithiobenzoat-rhenium ¹⁾ steht in Übereinstimmung mit dem aus spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Modell. Sie konnte schon weit-

gehend in der vorausgegangenen Diplomarbeit aufgeklärt werden ⁴⁾. Bei der dimeren Verbindung ²⁾, die als bis- [tricarbonyl (diäthylthiophosphinato) rhenium] identifiziert worden war, galt es zusätzlich zu den allgemeinen Fragen zwei in der Molekülstruktur enthaltene $\text{Re-S}_2\text{-P}$ - Vierringe und einen $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vierring zu bestätigen. Im dritten Fall ³⁾ war eine Röntgenuntersuchung die einzige Möglichkeit, Aufschluß über die Verbindung zu erhalten, denn hier hatten herkömmliche Analysenmethoden zu keinerlei Klärung geführt.

2. Messung der Reflexintensitäten

Die Reflexintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Typ Y 290 der Firma Hilger & Watts) bestimmt, das im on-line-Verfahren von einem Prozeßrechner (PDP 8/I der Firma Digital) gesteuert wurde. Die Messungen erfolgten mit $\text{MoK}\alpha$ - Strahlung, die von einem ebenen Graphitkristall monochromatisiert wurde. Im folgenden werden die für die Arbeitsweise der Anlage bestimmenden Prinzipien erläutert.

- a) Das Instrument arbeitet nach der sog. "Normal Beam Equatorial" - Geometrie, d. h. während des Durchfahrens der Braggschen Reflexionsstellung stehen sowohl einfallender als auch gebeugter Strahl senkrecht zur Drehachse. Die Äquatorialebene, die vom einfallenden und gebeugten Strahl aufgespannt wird und das Zentrum der Reflexionskugel enthält, bestimmt damit die Lage der Röntgenquelle und des Zählrohrs. Dieses auch unter dem Namen Euler-Wiege bekannte Prinzip wird in Abb. 1 verdeutlicht. Die Bezeichnung der einzelnen Drehachsen ist ebenfalls aus Abb. 1 zu ersehen.

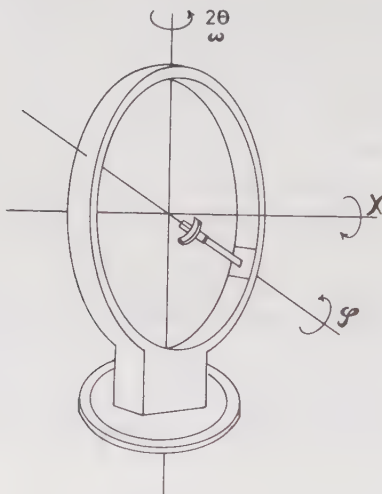


Abb. 1 : Vierkreisdiffraktometer mit vollem χ -Kreis

Die von der Firma Hilger gelieferte Software für das Diffraktometer läßt einzig die nach der sog. "symmetrical-A-setting" arbeitende Meßtechnik zu. Hier liegt der Streuvektor $\vec{s}^*$ zusätzlich in der χ -Kreisebene. Für die Einstellung des 2θ - bzw. ω -Kreises gilt $\theta = \omega$.

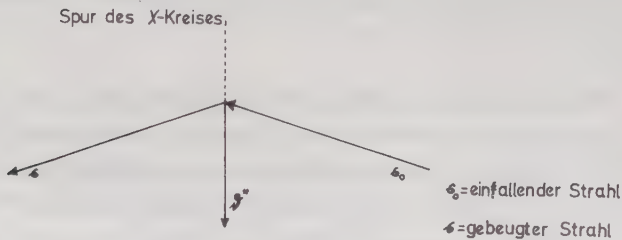


Abb. 2 : Äquatorialebene während der Messung

Das Zählrohr steht in einem Winkel von 2θ zum einfallenden Strahl, so daß die Drehungen um die Achsen ω und 2θ im Verhältnis 1 : 2 gekoppelt sein müssen. Damit ist die Zahl der Einstellwinkel auf drei reduziert. Ein reziproker Gitterpunkt wird für die Messung durch Drehung um φ in die χ -Kreisebene, durch Drehung um χ in die Äquatorialebene und durch Drehung um ω zum Schnitt mit der Ewaldkugel gebracht.

- b) Zur Bestimmung der Lagekoordinaten der Kristalle im Achsenkreuz des Instruments und zur Verfeinerung der aus Präzessionsaufnahmen erhaltenen ungefähren Gitterkonstanten wurden jeweils 22 Reflexe ausgesucht. In einem sog. Peakfinder-Programm bestimmt das Gerät sämtliche Einstellwinkel und verfeinert sie im Anschluß nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die angegebene Genauigkeit der Winkelmessung beträgt zwar 0.01° für 2θ , ω und φ und 0.02° für χ , sie kann je-

doch nur erreicht werden, wenn symmetrische scharfe Peaks vorliegen. Die Reflexformen der beiden Substanzen wichen aber zum Teil ganz erheblich von diesem Ideal ab, da wegen der großen linearen Absorptionskoeffizienten und ungünstigen Kristallabmessungen Absorptionseinflüsse zu breiten oder eingeschnürten Profilen führten. Damit sind die berechneten Gitterkonstanten und die ermittelte "Orientierungsmatrix", die Grundlagen jeder weiteren Einzelmessung, mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet.

c) Für die eigentliche Datensammlung wurde der $\omega / 2 \theta$ -scan gewählt.

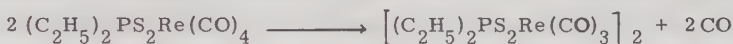
Die Meßzeiten für Untergrund und Reflex waren gleich. Die Scanweite wurde so bestimmt, daß auch breite Peaks voll erfaßt werden konnten. Das Instrument durchfährt diesen Bereich in Schritten von $0,01^\circ$ und summiert über alle Punktmessungen. Anfangs- und Endpunkt liegen dabei um die Hälfte der angegebenen Scanweite vom berechneten Wert für die Reflexionsstellung entfernt. Die Möglichkeiten der automatischen Datensammlung waren zum Zeitpunkt der Messung insofern eingeschränkt, als Reflexionsstellungen, bei denen das Verhältnis der Zählraten Untergrund/Peak ungefähr 1 ist, übersprungen wurden. Dieses in der Software begründete Merkmal des Instruments führt im Zusammenwirken mit den unter b) erörterten Ungenauigkeiten der Winkelmessung im Peakfinderprogramm zur Unterdrückung einer nicht mehr nachkontrollierbaren Zahl vor allem schwacher Reflexe.

3. Strukturbestimmung

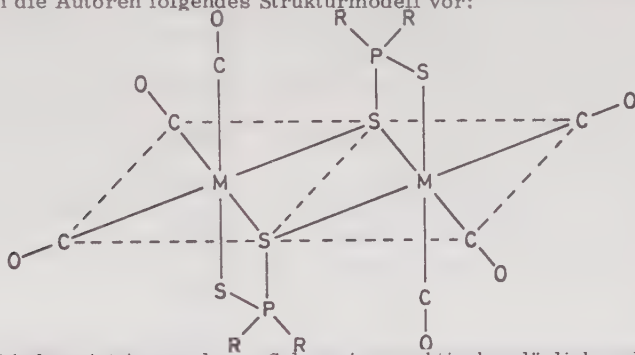


3.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Charakterisierung

Die von Lindner und Matejcek ¹⁾ erstmals dargestellte Verbindung ist entweder durch Erhitzen von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ im Hochvakuum oder durch Umsetzen von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ mit $N(C_2H_5)_3$ in siedendem Diäthyläther zu erhalten:



Vor allem auf Grund massen- und IR-spektroskopischer Untersuchungen schlugen die Autoren folgendes Strukturmodell vor:



Die Verbindung ist in unpolaren Solvenzien praktisch unlöslich und in polaren nur wenig löslich. Die Zersetzungstemperatur beträgt ca. $170^\circ C$. An der Luft und im Röntgenlicht zeigte sie keinerlei Veränderung.

Die Analysensubstanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Lindner zur Verfügung gestellt.

Die farblosen Kristalle liegen als sehr dünne, rautenförmige Blättchen vor, deren stark ausgebildetes "Parallelfächenpaar" keilförmig aufeinander zulauft. Versuche, diese wegen der zu erwartenden großen Absorptionsein-

flüsse ungünstigen Abmessungen in einer Kristallmühle zu verbessern, scheiterten an der zu geringen Größe der Bruchstücke. Schließlich wurde ein Blättchen, dessen Ausmaße ungefähr $0,175 \times 0,3 \times 0,02$ mm betrugen, mit einer Ecke auf einen Quarzfaden aufgeklebt und vermessen.

Schwenkaufnahmen um Richtungen morphologisch bevorzugter Kanten zeigten keine Symmetrie. Es mußte also auf die Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ geschlossen werden. Zur Erhärtung dieses Befundes wurden eine Reihe von Präzessionsaufnahmen und Cone Axis - Aufnahmen hergestellt, aus denen auch die vorläufigen Gitterkonstanten ermittelt wurden. Das Justierprogramm des Einkristalldiffraktometers erlaubte später eine genauere Bestimmung der Zellabmessungen. Sie betrugen:

$$\begin{array}{rcll} a & = & 13,144 \text{ \AA} & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,049 \\ b & = & 12,341 \text{ \AA} & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,019 \\ c & = & 7,200 \text{ \AA} & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,013 \\ \alpha & = & 131,76^\circ & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,09 \\ \beta & = & 132,13^\circ & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,42 \\ \gamma & = & 47,15^\circ & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,09 \end{array}$$

Das Volumen der Elementarzelle errechnete sich daraus zu $585 \text{ \AA}^3$. Die pyknometrische Dichte wurde nach einer am hiesigen Institut entwickelten Methode zur Bestimmung kleinster Substanzmengen ⁵⁾ zu $2,3 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Daraus läßt sich eine Formeleinheit pro Elementarzelle abschätzen. Die Röntgendichte $\rho_{\text{Rö}}$ beträgt $2,40 \text{ g/cm}^3$, der lineare Absorptionskoeffizient für MoK_α - Strahlung $\mu = 114 \text{ cm}^{-1}$.

Am Diffraktometer wurde die volle Reflexionskugel vermessen, der gesammelte Datensatz darauf halbiert und gemittelt. Damit ergaben sich 922 unabhängige Reflexe für die weitere Strukturbestimmung.

3. 2. Pattersonsynthese

Nach Umrechnung der vom AED erhaltenen Intensitäten in F^2 -Werte und einer entsprechenden LP-Faktor-Korrektur, konnte eine dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet werden.

	Maximá			Höhe der Maxima	Vektor- bildung	Berechnete Atomlagen		
	u	v	w			x	y	z
1.	0,70	0,46	0,14	»58	Re- $\bar{\text{Re}}$	0,35	0,23	0,07
2.	0,10	0,22	0,11	40	Re- $\bar{\text{P}}$	0,25	0,01	0,96
3.	0,12	0,78	0,14	46	$\bar{\text{Re}}$ - $\bar{\text{P}}$	0,27	0,99	0,96
4.	0,18	0,14	0,39	38	Re- $\bar{\text{S}}_2$	0,17	0,09	0,68
5.	0,46	0,70	0,26	36	$\bar{\text{Re}}$ - $\bar{\text{S}}_2$	0,19	0,07	0,67
6.	0,62	0,22	0,03	37	$\bar{\text{Re}}$ - $\bar{\text{S}}_1$	0,53	0,99	0,79
7.	0,84	0,22	0,27	54	Re- $\bar{\text{S}}_1$	0,51	0,01	0,80

Tab. 1 : Pattersonmaxima und ihre Zuordnung

Die Auswertung (s. Tab. 1) zeigte, daß mit Ausnahme des Nullpunktmaximums nur zwei weitere, sehr starke Maxima in der ganzen Elementarzelle vorhanden sind. Demnach enthält die Elementarzelle zwei Rheniumatome. Bei Annahme eines Symmetriezentrums - diese Annahme wird im weiteren Verlauf der Strukturanalyse bestätigt - können die Koordinaten der Atomlagen des Rheniums durch Halbierung der Koordinaten der Maxima direkt aus der Pattersonsynthese ermittelt werden.

Die asymmetrische Einheit enthält sechs weitere, ungefähr gleich stark erscheinende Maxima, die nach der Festlegung des Rheniums dem Schwefel und Phosphor zugeordnet werden.

Bei Annahme eines Symmetriezentrums müssen alle Rhenium-Schwefel- und Rhenium-Phosphor-Vektoren mit doppeltem Gewicht auftreten, d. h. bei sechs Vektoren ergeben sich drei Atomlagen pro asymmetrischer Einheit für Schwefel und Phosphor. Die Stöchiometrie der Verbindung verlangt eine Aufteilung in zwei Schwefellagen und eine Phosphorlage. Die entsprechenden Pattersonmaxima sind jedoch nicht zu unterscheiden, da sie wegen der ähnlichen Atomformfaktoren von Schwefel und Phosphor in gleicher Stärke auftreten. Folgt man dem Strukturvorschlag von Lindner und Matejcek, so sollte der Schwefel an der oktaedrischen Koordination des Rheniums beteiligt sein und der Phosphor zwei Schwefelatome verknüpfen. Die Zuordnung der Maxima in Tab. 1 berücksichtigt diesen Vorschlag.

Die Pattensonsynthese liefert folglich mit der Anzahl von sechs gleich starken Vektoren ein deutliches Indiz für das Auftreten eines Symmetriezentrums. Wäre keinerlei Symmetrie vorhanden, sollten zwölf Maxima zu finden sein.

Demnach enthält die Elementarzelle zwei Rhenium-, vier Schwefel- und zwei Phosphoratome. Die beiden Rheniumatome werden von zwei Schwefelatomen verknüpft und bilden einen Vierring. Ungefähr senkrecht auf der Ebene des Vierrings liegen über je einem Rheniumatom in trans-Stellung zueinander die beiden übrigen Schwefelatome. Der Phosphor schiebt sich, ebenfalls in trans-Stellung, jeweils zwischen ein äquatoriales und ein axiales Schwefelatom, so daß ein weiterer Vierring aus einem Rhenium-, zwei Schwefel- und einem Phosphoratom entsteht.

Somit erhält man aus der Pattersonsynthese ein Strukturmodell, das in Einklang mit der von Lindner und Matejcek aus Massen- und IR -Spektren geschlossenen Molekülstruktur steht und alle in der Pattersonsynthese vorkommenden stärkeren Maxima befriedigend erklärt. Die sich ergebenden Atomkoordinaten sind in Tab. 2 aufgeführt.

	x	y	z
Re	0.35	0.23	0.07
S ₁	0.47	0.01	0.21
S ₂	0.83	0.91	0.32
P	0.75	0.99	0.04

Tab. 2 : Koordinaten der Atomlagen in der asymmetrischen Einheit

3.3. Fourier- und Differenzenfouriersynthesen; Verfeinerung

Das in der Pattersonsynthese erhaltene Strukturmodell wurde zunächst in einem Zyklus nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Es ergab sich ein R-Wert von 21 %. Als Rechenprogramm diente die von R. Böhme an die hiesige Rechenanlage angepasste Version des "Full Matrix Least Square" von Busing und Levy. In der anschließend gerechneten Fouriersynthese ließ sich jedoch noch keines der fehlenden leichten Atome auffinden. Erst die Differenzenfourier zeigte entsprechende Maxima für die C-Atome der beiden Äthylgruppen und die O-Atome der drei Carbonylgruppen. Nach der Verfeinerung aller Lagekoordinaten sowie der individuellen Temperaturfaktoren brachte die nächste Differenzenfourier zwei weitere C-Atome der Carbonylgruppen zutage.

Die Festlegung des letzten C-Atoms (C₂ in Abb. 3) bereitete Schwierigkeiten. Wie bei allen anderen Carbonylgruppen ist entlang der Verbindungslinie Re-C-O eine erhöhte Elektronendichte festzustellen. Fixiert man den Kohlenstoff in einem vernünftigen Abstand vom Rhenium, so zieht ihn der nächste Iterationszyklus wieder nahe an das Schweratom

heran. Durch die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei der Vereinfachung trat zwar in der anschließend gerechneten anisotropen Differenzenfouriersynthese eine merkliche Verbesserung ein, der Re-C - Abstand blieb aber, wie auch der dazugehörige Re-O - Abstand, sehr kurz.

Festzustellen ist ferner, daß sich bei allen Carbonylgruppen der Abstand Re-O während der Verfeinerungsschritte kaum änderte, das dazwischen liegende C-Atom jedoch in beiden Richtungen verschoben wurde.

Neben der generellen Schwierigkeit, leichte Atome in Gegenwart sehr schwerer zu bestimmen, ist bei der Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen, daß die Absorption in doppelter Weise zu Verfälschungen geführt haben kann. Einmal ist nicht auszuschließen, daß die Meßdaten an sich mit einem systematischen Fehler behaftet sind (siehe unter 2 b, c), zum andern unterblieb mangels eines geeigneten Programms die Absorptionskorrektur.

Der R-Wert lag vor der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei 0,11, danach sank er auf 0,062.

Alle errechneten Atomlagekoordinaten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren gibt Tab. 4 wieder.

	x		y		z	
Re	35716	14	22405	14	7046	18
S ₁	48138	74	- 120	79	20434	103
S ₂	81918	76	91552	79	30906	106
C ₁	47913	244	32930	242	38669	484
C ₂	25343	189	53681	148	22241	270
C ₃	70716	327	66094	397	8620	453
C ₄	16866	346	14067	340	18180	415
C ₅	- 319	350	18979	349	3425	598
C ₆	74071	347	18679	300	20380	450
C ₇	65460	405	25645	414	- 403	522
O ₁	43461	213	61732	216	39279	317
O ₂	14824	229	47928	247	31621	316
O ₃	77466	297	55987	240	18595	344
P	73473	82	99443	88	4096	110

Tab. 3 : Koordinaten der Atomlagen mit Standardabweichungen

(Alle Werte $\cdot 10^{-5}$)

	B ₁₁	B ₁₂	B ₃₂	B ₂₂	B ₂₃	B ₃₃
Re	8603	8740	- 8070	7995	6630	4821
S ₁	6821	5936	- 8934	10320	9060	8350
S ₂	6430	6300	- 6957	9783	8134	8608
C ₁	- 2050	- 2170	9938	- 3373	7168	47564
C ₂	- 6474	- 6171	38070	-18451	-21131	11502
C ₃	9965	9754	- 10143	39601	21468	14381
C ₄	17420	17340	- 4994	15537	3497	2673
C ₅	513	611	8835	5867	8284	55318
C ₆	14555	14412	7546	5809	- 3077	20128
C ₇	19415	19300	- 4469	24972	21226	36184
O ₁	15837	15438	- 712	14742	4908	20389
O ₂	19706	19612	- 8391	22397	21824	34874
O ₃	23619	23684	7767	9255	7316	27274
P	7751	7616	- 7108	11094	6956	8478

Tab. 4 : Anisotrope Temperaturfaktoren der letzten Verfeinerung

(Alle Werte $\cdot 10^{-6}$)

Auf den folgenden Seiten werden die Strukturaktoren des letzten Verfeinerungszyklus wiedergegeben.

H	K	L	F0	F0	H	K	L	F0	F0	H	K	L	F0	F0
-4	1	3.61	2.68	0	1	1	6.43	-5.34	1	7	-4	6.31	-6.52	
-7	1	6.75	-6.36	1	7	-1	4.32	3.34	1	7	-1	4.41	-6.45	
-7	1	3.77	-5.14	1	7	-1	8.81	-8.24	1	7	-1	4.45	6.97	
-7	2	9.01	-9.68	0	7	-2	4.74	-9.66	1	7	-1	7.77	6.15	
-7	3	7.9	-8.24	0	7	-1	4.77	-5.16	1	7	-1	1.55	-1.18	
-7	4	4.27	3.34	0	7	-1	8.82	-6.76	1	7	-1	4.33	4.77	
-1	1	5.34	-5.34	0	1	-1	6.41	-6.73	1	1	-2	7.77	7.34	
-1	2	5.0	-5.41	1	-1	-1	7.11	-7.86	1	1	-1	6.95	4.18	
-1	3	5.7	5.23	0	1	-2	4.17	-4.44	1	1	-1	4.13	4.13	
-1	4	1.63	3.37	0	1	-2	5.14	-6.22	1	1	-1	5.33	5.13	
-1	5	11.31	11.55	0	1	-2	4.03	3.58	1	1	-1	5.44	-4.36	
-1	6	10.7	9.10	0	1	-2	5.6	-5.12	1	1	-2	4.95	-4.68	
-1	7	13.45	12.38	0	1	-2	6.11	5.71	1	1	-2	4.43	3.94	
-1	8	15.31	15.21	1	-7	-2	9.71	11.14	1	1	-2	6.27	-9.24	
-1	9	10.47	3.84	1	-3	-1	9.44	8.66	1	1	-3	5.11	4.38	
-1	10	8.87	8.21	1	-3	0	6.37	6.54	1	1	-3	1.67	-2.52	
-1	11	8.87	8.21	1	-3	1	5.57	7.38	1	1	-3	3.91	4.83	
-1	12	11.23	10.31	1	-3	2	9.61	9.74	1	1	-4	5.32	-5.36	
-1	13	13.35	17.56	1	-3	4	2.55	-2.50	1	1	-4	5.32	-6.31	
-1	14	15.45	14.32	1	-3	3	5.73	5.18	1	1	-5	6.37	6.15	
-1	15	2.55	2.52	1	-3	-2	6.35	6.78	1	-3	5	4.42	-4.38	
-1	16	2.55	-5.27	1	-3	-1	5.88	4.90	1	-3	2	3.54	-4.56	
-1	17	16.24	-3.76	1	-3	1	5.82	-5.82	2	-3	2	2.69	-4.51	
-1	18	6.74	-7.29	1	-5	2	5.72	-5.63	2	-3	2	9.47	-8.05	
-1	19	7.48	6.97	1	-5	3	8.6	-8.11	2	-5	-2	9.47	-8.05	
-1	20	8.43	8.43	1	-5	4	11.26	-10.92	2	-5	-1	10.74	-14.51	
-1	21	5.11	4.43	1	-4	-2	5.37	-5.85	2	-5	2	3.53	-2.87	
-1	22	6.27	-3.26	1	-1	-1	11.54	-11.48	2	-5	-3	4.51	5.13	
-1	23	18.73	-19.55	1	-4	3	9.33	-13.11	2	-4	-1	7.42	-7.42	
-1	24	16.24	-15.03	1	-4	2	7.74	-7.13	2	-4	1	3.43	0.32	
-1	25	16.24	-16.26	1	-4	4	3.7	-2.86	2	-4	2	7.51	7.43	
-1	26	16.24	-16.26	1	-4	3	10.03	-9.36	2	-4	3	9.31	9.47	
-1	27	17.25	-17.74	1	-3	-2	13.15	-12.34	2	-3	-1	7.36	7.96	
-1	28	13.44	-17.63	1	-1	-1	11.75	-9.33	2	-3	-2	5.23	5.30	
-1	29	12.44	-12.67	1	-1	2	8.24	7.47	2	-1	1	4.93	10.45	
-1	30	16.33	-16.29	1	-1	3	13.44	16.35	2	-1	3	3.79	-3.74	
-1	31	7.03	-7.03	1	-1	4	5.63	13.33	2	-1	4	4.93	-5.13	
-1	32	4.42	4.42	1	-1	5	6.93	7.24	2	-2	5	8.22	8.22	
-1	33	5.27	5.21	1	-2	-4	6.93	-6.94	2	-2	-2	6.85	6.85	
-1	34	7.67	8.43	1	-2	-1	5.52	4.67	2	-2	1	7.95	-8.37	
-1	35	10.45	-13.36	1	-2	3	26.44	17.27	2	-2	2	22.45	-26.07	
-1	36	11.37	-13.66	1	-2	4	4.44	4.28	2	-2	3	18.3	-17.63	
-1	37	14.33	12.13	1	-1	-3	11.9	12.13	2	-2	-4	-18.13	-18.16	
-1	38	19.43	19.11	1	-1	-2	13.3	16.77	2	-1	-5	4.34	5.55	
-1	39	16.03	16.03	1	-1	-1	13.73	13.62	2	-1	-3	5.42	-5.87	
-1	40	11.53	11.32	1	-1	1	9.34	8.35	2	-1	-2	11.35	-12.11	
-1	41	6.45	6.45	1	-1	2	5.4	-6.65	2	-1	1	17.1	-17.34	
-1	42	2.24	-3.22	1	-1	3	-4.65	-4.65	2	-1	-1	-13.82	-13.82	
-1	43	5.41	5.52	1	-1	4	7.43	-7.33	2	-1	3	9.25	-8.44	
-1	44	4.44	4.44	1	-1	5	8.15	-9.41	2	-1	4	3.6	-1.53	
-1	45	28.34	28.34	1	-1	6	4.13	4.78	2	-1	5	15.22	-14.63	
-1	46	23.44	26.79	1	-1	7	6.26	6.44	2	-1	6	13.29	-13.55	
-1	47	8.45	8.34	1	-1	8	8.46	8.51	2	-1	7	9.43	-11.58	
-1	48	5.55	5.52	1	-1	9	7.34	-8.66	2	-1	8	8.44	7.76	
-1	49	6.7	6.65	1	-1	10	17.53	-16.49	2	-1	9	8.53	8.48	
-1	50	11.47	11.32	1	-1	11	9.65	-9.97	2	-1	10	8.35	8.71	
-1	51	16.51	16.43	1	-1	12	8.73	-8.87	2	-1	11	16.26	-16.15	
-1	52	19.23	19.11	1	-1	13	8.6	-8.46	2	-1	12	5.45	-5.42	
-1	53	11.16	12.13	1	-1	14	7.32	-7.55	2	-1	13	4.43	2.85	
-1	54	1.37	-1.46	1	-1	15	11.68	-11.18	2	-1	14	17.4	16.45	
-1	55	13.34	-13.66	1	-1	16	2.63	-2.23	2	-1	15	16.58	16.15	
-1	56	14.07	-14.30	1	-1	17	5.34	5.27	2	-1	16	6.23	6.58	
-1	57	5.87	-6.29	1	-1	18	7.17	8.33	2	-1	17	12.23	11.32	
-1	58	7.45	8.43	1	-1	19	9.83	-11.86	2	-1	18	11.74	11.24	
-1	59	5.23	5.21	1	-1	20	16.54	-16.25	2	-1	19	12.71	12.86	
-1	60	4.15	4.44	1	-1	21	16.32	-15.54	2	-1	20	7.41	7.48	
-1	61	8.35	-7.08	1	-1	22	-8.63	-8.63	2	-1	21	7.57	-7.47	
-1	62	16.43	-16.29	1	-1	23	5.47	-5.44	2	-1	22	11.11	-11.81	
-1	63	12.81	-12.67	1	-1	24	5.86	5.74	2	-1	23	7.54	-8.92	
-1	64	17.84	-17.63	1	-1	25	15.33	16.93	2	-1	24	13.21	13.39	
-1	65	16.86	-17.44	1	-1	26	15.25	15.14	2	-1	25	13.4	12.77	
-1	66	6.66	-6.35	1	-1	27	11.77	12.29	2	-1	26	12.4	-17.35	
-1	67	1.43	1.23	1	-1	28	7.61	8.41	2	-1	27	17.22	-17.67	
-1	68	10.64	-10.29	1	-1	29	8.64	-6.70	2	-1	28	15.73	-16.33	
-1	69	16.5	-15.43	1	-1	30	5.93	-5.98	2	-1	29	12.44	-13.11	
-1	70	13.71	-13.26	1	-1	31	5.16	4.37	2	-1	30	8.23	-8.31	
-1	71	4.52	-3.26	1	-1	32	17.37	13.05	2	-1	31	6.65	-7.34	
-1	72	4.92	4.43	1	-1	33	12.44	12.45	2	-1	32	10.23	-9.77	
-1	73	7.32	6.37	1	-1	34	10.12	10.63	2	-1	33	14.42	-13.32	
-1	74	6.31	-7.23	1	-1	35	6.70	7.11	2	-1	34	16.43	-3.47	
-1	75	10.14	-9.76	1	-1	36	11.45	14.65	2	-1	35	7.57	7.47	
-1	76	5.33	-5.27	1	-1	37	15.55	13.73	2	-1	36	7.4	6.63	
-1	77	2.63	2.52	1	-1	38	3.55	2.59	2	-1	37	6.33	7.34	
-1	78	8.35	10.35	1	-1	39	4.87	-4.77	2	-1	38	4.33	-4.36	
-1	79	15.41	14.32	1	-1	40	7.35	-6.47	2	-1	39	2.15	-2.43	
-1	80	17.84	17.55	1	-1	41	5.43	-5.74	2	-1	40	7.57	6.58	
-1	81	11.03	11.31	1	-1	42	5.17	5.51	2	-1	41	9.63	7.74	
-1	82	4.75	4.34	1	-1	43	1.4	1.79	2	-1	42	4.44	7.54	
-1	83	9.11	8.21	1	-1	44	4.51	-3.33	2	-1	43	13.42	13.55	
-1	84	10.74	9.94	1	-1	45	6.61	-6.17	2	-1	44	14.33	13.19	
-1	85	15.73	15.21	1	-1	46	14.74	14.46	2	-1	45	9.31	9.51	
-1	86	12.44	14.48	1	-1	47	7.2	-10.42	2	-1	46	0.32	-0.74	
-1	87	13.22	12.34	1	-1	48	11.67	-11.26	2	-1	47	5.84	5.51	
-1	88	7.64	9.16	1	-1	49	8.21	-8.27	2	-1	48	9.32	6.97	
-1	89	4.22	-4.34	1	-1	50	13.61	-11.85	2	-1	49	13.23	12.63	
-1	90	11.4	9.67	1	-1	51	16.64	-15.44	2	-1	50	14.64	13.43	
-1	91	5.53	5.21	1	-1	52	15.71	-14.43	2	-1	51	1.43	3.5	
-1	92	5.45	5.41	1	-1	53	8.24	-6.23	2	-1	52	6.91	-5.83	
-1	93	5.45	5.41	1	-1	54	6.23	-5.16	2	-1	53	5.61	4.13	
-1	94	3.51	-2.55	1	-1	55	11.11	-10.44	2	-1	54	7.43	7.45	

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	1	-3	4.47	-4.43	3	1	-3	9.14	8.59	4	-1	4	6.64	7.78
2	1	-2	9.61	-16.03	3	1	-2	11.09	11.43	4	-4	-4	1.44	-1.73
2	1	-1	9.79	-9.79	3	1	-1	9.11	7.91	4	-2	1	9.77	-10.63
2	1	0	7.87	-6.43	3	1	0	6.13	7.66	4	-1	1	4.52	-4.52
2	1	1	5.21	-4.65	3	1	1	8.13	7.27	4	-1	1	9.45	-10.43
2	1	2	8.34	-7.87	3	1	2	6.13	5.45	4	-1	1	4.05	4.36
2	1	3	8.65	-7.81	3	1	3	5.41	5.70	4	1	-4	8.65	-8.62
2	1	4	3.22	-6.18	3	1	4	3.37	4.15	4	1	1	5.24	4.94
2	1	5	5.43	-6.26	3	1	5	5.22	6.26	4	1	1	11.49	11.49
2	1	6	4.67	-4.24	3	1	6	6.25	5.58	4	1	1	11.13	11.61
2	1	7	4.85	4.48	3	1	7	5.4	5.32	4	1	-4	3.24	-2.55
2	1	8	5.57	4.86	3	1	8	6.14	6.95	4	1	-1	10.05	11.05
2	1	9	4.10	-3.34	3	1	9	3.4	4.11	4	1	-1	14.43	14.12
2	1	10	7.34	7.13	3	1	10	7.14	6.74	4	1	1	6.42	8.54
2	1	11	6.57	7.75	3	1	11	2.45	-2.86	4	1	2	4.97	4.98
2	1	12	4.12	5.23	3	1	12	2.43	-1.21	4	1	3	4.72	4.49
2	1	13	5.14	-5.62	4	1	2	8.17	8.67	4	1	-4	5.31	5.35
2	1	14	2.85	6.32	4	1	3	7.64	7.73	4	1	-3	11.65	11.04
2	1	15	5.54	6.32	4	1	4	12.73	14.29	4	1	-1	7.19	7.23
2	1	16	7.26	8.12	4	1	5	1.45	1.67	4	1	2	6.27	-5.94
2	1	17	5.33	5.86	4	1	6	1.82	1.76	4	1	2	3.41	-9.59
2	1	18	10.37	10.61	4	1	7	9.43	7.77	4	1	3	5.31	-6.23
2	1	19	6.47	-6.82	4	1	8	10.65	11.63	4	1	-6	7.22	7.32
2	1	20	6.94	-7.66	4	1	9	-9.24	-9.25	4	1	-7	3.91	3.91
2	1	21	9.55	-16.21	4	1	10	7.48	8.11	4	1	-2	4.63	-5.78
2	1	22	11.34	-11.87	4	1	11	6.35	-7.25	4	1	-1	16.13	-15.56
2	1	23	8.94	-9.33	4	1	12	10.59	-10.66	4	1	0	19.66	-18.22
2	1	24	-8.37	-5.12	4	1	13	10.32	-9.84	4	1	1	18.14	-17.03
2	1	25	-5.12	-3.74	4	1	14	-6.26	-6.26	4	1	1	9.35	-9.26
2	1	26	1.23	0.91	4	1	15	10.23	-10.17	4	1	2	7.02	-7.02
2	1	27	4.65	4.53	4	1	16	6.43	-6.75	4	1	3	16.78	-16.41
2	1	28	7.12	7.84	4	1	17	2.75	-3.74	4	1	4	16.62	-17.43
2	1	29	8.25	-7.35	4	1	18	6.63	6.36	4	1	-2	7.12	-8.71
2	1	30	13.57	13.59	4	1	19	7.63	5.1	4	1	-1	17.45	-17.27
2	1	31	17.51	15.75	4	1	20	6.44	-6.26	4	1	-1	11.59	-11.59
2	1	32	11.63	11.31	4	1	21	8.35	-8.25	4	1	2	3.07	2.85
2	1	33	5.33	5.31	4	1	22	6.95	-7.14	4	1	-6	8.33	-8.24
2	1	34	1.34	-1.35	4	1	23	7.63	-6.93	4	1	-5	12.61	-12.34
2	1	35	11.92	11.09	4	1	24	11.12	-11.21	4	1	-4	15.24	-14.87
2	1	36	23.45	23.45	4	1	25	10.34	17.23	4	1	-3	3.42	-4.37
2	1	37	8.51	16.14	4	1	26	12.63	12.55	4	1	-1	4.13	4.14
2	1	38	11.05	11.52	4	1	27	8.53	8.94	4	1	0	7.31	7.63
2	1	39	9.59	9.05	4	1	28	3.52	-3.25	4	1	1	10.17	9.94
2	1	40	5.65	-6.38	4	1	29	7.64	7.46	4	1	2	8.99	9.33
2	1	41	-5.11	8.13	4	1	30	12.54	11.54	4	1	-3	3.61	-3.74
2	1	42	12.42	12.22	4	1	31	15.48	17.03	4	1	-4	2.44	2.55
2	1	43	13.69	12.89	4	1	32	25.23	23.27	4	1	-3	8.74	10.16
2	1	44	16.32	17.01	4	1	33	11.45	10.21	4	1	-1	10.63	11.23
2	1	45	6.32	-6.33	4	1	34	6.45	6.54	4	1	1	3.75	3.62
2	1	46	-13.24	-13.24	4	1	35	7.25	7.25	4	1	2	3.63	3.63
2	1	47	11.53	-11.84	4	1	36	12.3	11.91	4	1	7	6.32	6.40
2	1	48	9.41	-9.52	4	1	37	15.74	16.48	4	1	7	9.58	9.41
2	1	49	4.82	-9.73	4	1	38	3.1	-4.43	4	1	4	10.89	11.34
2	1	50	5.66	-5.25	4	1	39	3.34	-4.63	4	1	3	4.55	5.55
2	1	51	3.73	3.67	4	1	40	9.69	-9.27	4	1	2	8.37	-8.59
2	1	52	3.87	3.81	4	1	41	-11.63	-12.46	4	1	-1	9.47	-9.47
2	1	53	3.53	-3.35	4	1	42	6.34	-7.27	4	1	1	9.27	-9.34
2	1	54	10.57	-9.53	4	1	43	4.94	5.26	4	1	1	6.55	-7.23
2	1	55	23.04	-26.74	4	1	44	4.99	-5.33	4	1	-7	5.23	5.44
2	1	56	4.45	-3.83	4	1	45	17.53	-18.95	4	1	-5	8.37	-8.59
2	1	57	8.67	-8.16	4	1	46	5.57	-6.31	4	1	3	10.51	-11.98
2	1	58	11.34	-10.65	4	1	47	3.72	-3.12	4	1	-2	3.07	-3.37
2	1	59	12.04	-12.33	4	1	48	5.12	-5.22	4	1	-1	10.07	-9.65
2	1	60	18.34	-19.91	4	1	49	8.42	-8.19	4	1	-1	9.89	-9.65
2	1	61	5.65	-5.74	4	1	50	13.55	-13.46	4	1	-6	6.34	-6.47
2	1	62	3.32	3.33	4	1	51	14.13	-14.45	4	1	-5	11.14	-11.31
2	1	63	16.91	11.75	4	1	52	7.55	-9.11	4	1	-4	11.55	-11.59
2	1	64	8.33	9.33	4	1	53	3.6	-3.75	4	1	-3	10.67	-11.56
2	1	65	6.43	-6.55	4	1	54	4.33	-4.53	4	1	-2	5.59	-5.73
2	1	66	-5.83	-5.83	4	1	55	9.31	9.31	4	1	-6	7.11	-6.67
2	1	67	12.84	14.39	4	1	56	7.34	-7.15	4	1	-5	7.07	-6.81
2	1	68	10.37	20.65	4	1	57	5.33	-4.67	4	1	-4	1.22	-1.37
2	1	69	19.35	19.14	4	1	58	4.13	4.23	4	1	-2	6.28	6.26
2	1	70	11.77	12.23	4	1	59	6.96	7.35	4	1	-1	7.43	6.72
2	1	71	8.75	-8.83	4	1	60	9.69	9.31	4	1	-5	4.10	3.81
2	1	72	3.58	4.33	4	1	61	12.05	12.13	4	1	-4	5.43	5.42
2	1	73	4.37	4.23	4	1	62	9.31	9.42	4	1	3	6.63	6.46
2	1	74	11.07	16.93	4	1	63	8.43	8.23	4	1	-2	2.43	-2.37
2	1	75	24.81	23.52	4	1	64	13.11	12.37	4	1	-6	4.64	4.77
2	1	76	15.93	17.18	4	1	65	9.75	9.75	4	1	-1	2.35	1.91
2	1	77	7.65	7.65	4	1	66	10.57	11.26	4	1	-5	2.78	2.69
2	1	78	9.59	9.59	4	1	67	5.04	5.04	4	1	-7	4.14	-4.11
2	1	79	8.24	7.98	4	1	68	6.86	6.64	4	1	-2	5.11	-5.43
2	1	80	9.81	9.43	4	1	69	10.07	9.52	4	1	-7	5.11	-5.46
2	1	81	11.33	11.33	4	1	70	5.57	4.31	4	1	-7	4.13	4.21
2	1	82	6.72	-7.36	4	1	71	4.01	-4.19	4	1	-7	4.13	-4.13
2	1	83	16.94	-11.49	4	1	72	3.24	-3.21	4	1	-4	2.43	-2.89
2	1	84	11.54	-11.35	4	1	73	4.71	-4.53	4	1	1	7.31	7.73
2	1	85	4.71	4.47	4	1	74	4.67	-4.61	4	1	1	7.71	8.22
2	1	86	-7.37	-7.66	4	1	75	7.74	-8.11	4	1	-4	6.35	7.36
2	1	87	10.63	-9.65	4	1	76	6.78	6.78	4	1	-1	5.43	5.42
2	1	88	8.72	-8.75	4	1	77	4.44	-4.24	4	1	-6	6.52	-5.63
2	1	89	6.81	-6.84	4	1	78	3.34	3.19	4	1	1	10.05	-9.7
2	1	90	12.14	-11.13	4	1	79	3.93	3.25	4	1	-1	11.55	-11.51
2	1	91	8.49	-7.34	4	1	80	7.4	-6.87	4	1	-1	7.45	-8.53
2	1	92	5.23	-5.21	4	1	81	4.11	3.66	4	1	-1	2.75	2.69
2	1	93	9.25	-8.31	4	1	82	7.51	-8.42	4	1	-1	12.85	-11.61
2	1	94	11.02	-9.34	4	1	83	3.07	3.49	4	1	1	4.24	-4.37
2	1	95	5.75	4.84	4	1	84	6.44	6.44	4	1	2	5.07	5.13
2	1	96	1.69	1.63	4	1	85	5.11	-4.37	4	1	-2	4.74	-3.73

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	3	-5	6.07	-6.46	7	-2	-2	11.67	12.67	3	-1	-1	5.54	5.13
6	3	-4	9.53	-9.13	7	-1	-1	14.34	14.57	4	-1	-1	2.61	2.76
6	3	-3	3.23	-11.24	7	-1	-1	7.33	7.46	9	-1	-1	3.73	-3.46
6	3	-2	5.73	-6.04	7	-1	-1	2.25	2.73	3	-3	-3	5.21	-4.57
6	3	-1	5.31	-5.92	7	-1	-1	5.92	6.23	1	5	-2	-7.16	-7.16
6	3	0	2.55	-2.27	7	4	-6	7.23	7.42	4	3	-1	-8.37	-8.37
6	3	1	3.67	3.20	7	3	-4	7.63	3.25	9	-2	-1	-7.94	-7.94
6	3	2	6.12	6.27	7	3	-3	11.65	13.51	3	-7	-5	6.44	-6.33
6	4	-3	5.34	5.92	7	3	-2	7.31	8.07	3	-7	-4	10.47	-11.37
6	4	-2	8.63	8.90	7	3	-1	6.79	6.53	4	-7	-3	8.35	-8.63
6	4	-1	10.42	10.96	7	3	0	7.34	7.32	7	-2	-2	4.43	-4.78
6	4	0	14.06	13.13	7	3	-5	2.35	2.51	3	-6	-4	4.25	-4.78
6	4	1	10.56	9.74	7	3	-3	4.64	-4.61	3	4	-4	6.14	6.34
6	5	-5	10.42	10.18	7	3	-1	5.27	-5.25	9	4	-2	5.13	4.63
6	5	-4	15.47	15.30	7	3	-1	5.11	-5.76	9	4	-1	6.14	6.34
6	5	-3	7.53	3.25	7	11	-4	7.13	-9.18	1	-1	-1	5.51	5.73
6	5	-2	9.33	10.74	7	11	-3	5.52	-6.09	3	-2	-2	6.04	6.70
6	5	-1	6.55	4.46	7	11	-6	5.15	-4.58	9	-2	-6	4.44	4.33
6	5	0	6.32	-4.64	7	11	-5	4.47	-4.34	3	10	-7	4.44	4.33
6	5	1	6.50	-4.63	7	11	-4	3.71	-4.16	3	10	-5	3.44	4.1
6	5	-7	5.24	-6.53	7	11	-2	5.21	-5.12	9	11	-7	1.62	2.3
6	5	-4	5.30	5.78	7	12	-6	2.83	2.63	9	11	-4	6.74	6.74
6	5	-5	3.73	3.22	7	12	-4	3.75	3.57	9	11	-3	8.11	8.11
6	6	-4	5.27	5.83	7	12	-3	6.49	6.37	9	11	-2	4.72	-4.4
6	6	-3	10.41	-11.36	7	12	-5	5.20	5.21	3	12	-6	4.03	-4.23
6	6	-1	12.63	-12.66	7	12	-6	5.65	5.23	9	12	-5	5.44	-5.44
6	6	0	12.54	-11.96	7	12	-2	6.13	6.11	9	12	-4	4.72	-4.72
6	6	1	7.47	-7.91	7	11	-7	4.42	-4.45	3	12	-3	2.55	-2.55
6	7	-5	4.05	-4.12	7	3	-2	5.96	6.74	3	14	-5	3.33	3.1
6	7	-4	7.73	-6.45	7	4	-2	3.83	2.43	3	11	-4	2.65	2.80
6	7	-2	14.31	-16.12	3	2	-1	1.07	-2.17	9	11	-1	4.77	-4.61
6	7	-1	8.07	-7.83	8	1	-1	7.55	7.62	3	4	-1	4.66	-4.66
6	7	0	2.21	-1.03	8	1	0	6.44	6.25	9	6	-1	4.37	-4.37
6	8	-6	7.05	-6.83	3	1	1	5.41	5.13	9	5	-1	6.77	-6.77
6	8	-3	6.45	-6.35	3	1	1	3.35	-3.04	10	2	-2	5.15	4.45
6	8	-1	3.43	-4.20	8	3	-2	3.43	-3.97	10	4	-2	7.12	-6.11
6	8	0	7.32	7.20	8	3	-1	8.09	-8.20	10	4	-1	7.25	-6.61
6	8	0	7.03	7.31	3	3	0	7.33	-7.35	10	4	3	5.03	-4.73
6	9	-7	2.73	-2.32	8	3	1	4.37	-4.27	10	5	-2	4.83	-3.97
6	9	-6	1.35	-1.45	8	3	-4	5.65	-5.43	10	5	-2	6.35	-5.55
6	9	-5	3.54	3.71	3	4	-3	7.13	-6.97	10	5	-1	6.36	-5.65
6	9	-4	9.33	10.47	3	4	-2	10.21	-3.35	10	6	-2	2.47	-2.47
6	9	-3	9.52	10.25	3	4	-1	3.33	-3.33	10	6	-1	1.84	-1.84
6	9	-2	6.21	6.21	8	4	1	3.73	3.05	10	7	-4	5.53	5.53
6	9	-1	6.71	6.41	8	5	-7	5.01	-4.11	10	7	-3	7.12	6.55
6	10	-6	7.10	6.84	3	5	-6	7.23	-6.33	10	7	-2	7.43	6.21
6	10	-5	7.05	6.83	8	5	-5	6.77	-6.31	10	7	-1	7.02	6.21
6	10	-4	6.63	7.43	8	5	-1	9.55	9.09	10	7	-1	4.33	3.43
6	10	-3	3.77	4.36	8	5	-1	11.64	11.39	10	7	-5	6.02	7.1
6	11	-6	3.66	3.24	5	5	-1	9.75	9.19	10	8	-4	7.35	7.81
6	11	-2	7.55	-7.83	3	6	-5	3.54	-3.70	10	8	-3	4.62	-3.77
6	12	-5	5.12	-4.64	3	6	-4	7.45	6.34	10	8	-2	1.07	-1.07
6	13	-4	1.56	1.22	3	6	-3	11.33	11.26	10	9	-1	2.03	-2.03
6	13	-5	1.07	-0.51	8	6	-2	6.12	5.35	10	9	-7	3.51	2.81
6	12	-2	2.24	-1.95	3	6	-1	6.43	5.93	10	9	-3	4.84	-5.30
6	12	-6	4.66	-4.25	4	6	0	6.20	6.20	10	9	-2	5.87	-5.50
6	11	-1	5.33	-5.54	8	7	-6	5.33	5.67	10	9	-1	5.32	-5.31
6	11	-7	4.29	4.11	8	7	-5	6.41	6.68	10	11	-5	4.33	-4.33
6	10	-7	4.37	4.50	3	7	-4	4.33	5.71	10	11	-4	3.94	-3.97
6	8	-7	5.25	-5.36	4	7	-3	2.14	2.42	10	11	-3	5.03	-4.75
6	3	3	3.72	3.64	7	-2	2	2.61	-2.42	10	11	-7	3.43	-3.46
6	1	3	8.24	-9.28	8	7	-1	6.35	-6.20	10	11	-3	3.15	-3.20
6	-1	3	3.43	3.55	3	7	0	4.23	-4.25	10	12	-5	3.63	-3.63
6	-2	3	3.35	3.36	8	8	-5	4.67	-5.33	10	12	-4	7.13	-7.03
7	-1	2	6.12	-5.88	8	8	-4	4.91	-5.43	10	12	-4	2.97	-2.97
7	3	0	7.94	-7.19	8	8	-3	6.50	-6.08	10	11	-6	3.75	-3.75
7	1	2	4.47	4.73	3	8	-2	10.34	-11.29	10	11	-7	3.73	-3.58
7	2	-1	3.73	3.21	8	8	-1	8.42	-8.20	10	12	-1	4.92	-4.92
7	2	0	8.00	7.37	8	9	-7	5.37	-5.34	10	11	-2	2.84	-2.84
7	2	1	8.46	8.07	9	-7	7.53	-7.56	10	11	-1	1.07	-1.07	
7	2	2	3.47	3.70	9	-5	6.64	-7.21	10	11	-1	2.91	-2.91	
7	3	-5	3.47	3.31	4	9	-4	7.63	-8.44	10	-1	-2	1.17	-1.17
7	3	-4	6.33	6.39	8	9	-3	4.13	-4.56	10	-1	-2	7.50	-6.80
7	3	-2	13.64	10.35	8	10	-7	6.62	-6.26	10	-1	-4	5.25	-4.33
7	3	-1	12.24	11.73	10	10	-6	4.32	-3.95	10	-1	-3	4.75	-3.85
7	3	0	3.13	2.45	11	-4	4	3.42	3.64	10	-1	-2	6.03	-4.82
7	4	-5	0.13	0.13	8	11	-3	6.42	6.76	10	-1	-3	3.74	-3.74
7	4	-4	8.34	8.76	8	11	-2	5.87	5.87	10	-1	-3	5.23	-5.23
7	4	-3	2.47	2.82	3	11	-1	4.05	4.29	10	-1	-3	6.61	-6.60
7	4	-1	3.33	-2.70	10	-1	-6	3.45	3.47	10	-1	-6	3.45	-3.45
7	4	0	18.45	-10.63	8	11	-5	6.05	6.92	10	-1	-4	2.52	-2.73
7	4	1	3.44	-9.24	8	11	-4	6.33	7.04	10	-1	-4	4.54	-4.74
7	4	2	5.36	-5.75	3	11	-3	3.91	4.36	10	-1	-1	4.61	-4.61
7	5	-7	6.56	4.46	8	12	-6	2.41	2.32	10	-1	-5	4.21	-3.94
7	5	-6	3.27	2.82	10	12	-3	3.65	-4.01	10	-1	-5	5.45	-5.45
7	5	-4	7.44	-7.35	10	12	-1	5.21	-4.40	10	-1	-1	5.55	-5.14
7	5	-3	7.44	-8.41	3	12	-4	5.44	-4.61	10	-1	-1	1.07	-1.07
7	5	-2	8.24	-7.93	3	12	-5	3.97	-4.13	10	-1	-5	4.25	-4.25
7	5	-1	5.53	-5.31	8	12	-2	4.05	-3.98	10	-1	-4	1.13	-1.13
7	5	0	7.03	-6.85	4	12	-1	4.77	-4.46	10	-1	-6	1.23	-1.23
7	5	1	5.04	-5.08	4	12	0	6.33	6.17	10	-1	-7	4.15	-4.15
7	5	-6	5.41	-5.02	4	1	2	2.67	2.67	10	-1	-7	4.57	-4.57
7	6	-5	9.07	-8.75	9	1	0	6.74	-6.31	10	-1	-4	2.88	-2.88
7	6	-4	7.14	-7.82	3	-2	7.61	-8.13	10	-1	-4	4.47	-4.72	
7	6	-3	5.84	-6.61	9	-3	4.45	-3.92	10	-1	-4	3.57	-3.57	
7	6	-1	6.34	-6.34	3	1	0	4.52	3.63	10	-1	-10	1.47	-1.26
7	6	0	6.37	6.44	9	4	-3	4.75	4.82	10	-1	-11	4.84	-4.17
7	6	1	5.75	5.75	3	4	-2	7.01	6.79	10	-1	-11	2.13	-2.13
7	7	-5	3.74	-3.45	3	4	-1	3.11	7.41	10	-1	-7	3.61	-3.26
7	7	-3	7.21	7.74	9	4	0	5.47	4.77	10	-1	-1	3.47	-3.47

3.4. Strukturbeschreibung

Die Struktur baut sich durch Packung zweikerniger $((\text{CO})_3\text{ReS}_2\text{P}(\text{Et})_2)$ - Moleküle auf. Aus Abb. 3 sind die Bezeichnungen der Atome im Molekül, sowie die wichtigsten Bindungsabstände zu entnehmen, während Abb. 4 eine perspektivische Ansicht des Moleküls zeigt. In Tab. 5 und 6 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, werden die beiden zentralen Rheniumatome durch zwei Schwefelatome aus verschiedenen $(\text{Et})_2\text{PS}_2$ - Gruppen verknüpft. So entsteht ein $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vierring, in dessen Schwerpunkt das Symmetriezentrum liegt. An der verzerrt oktaedrischen Koordination des Rheniums ist in cis-Stellung auch das zweite Schwefelatom der $(\text{Et})_2\text{PS}_2$ - Gruppe beteiligt. Drei Carbonylgruppen vervollständigen das Oktaeder. Da sich der Phosphor zwischen jeweils ein axiales und ein äquatoriales Schwefelatom schiebt, werden somit zwei $\text{Re-S}_2\text{-P}$ - Vier- ringe erzeugt. Sie besitzen jeweils eine Kante mit dem $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vier-

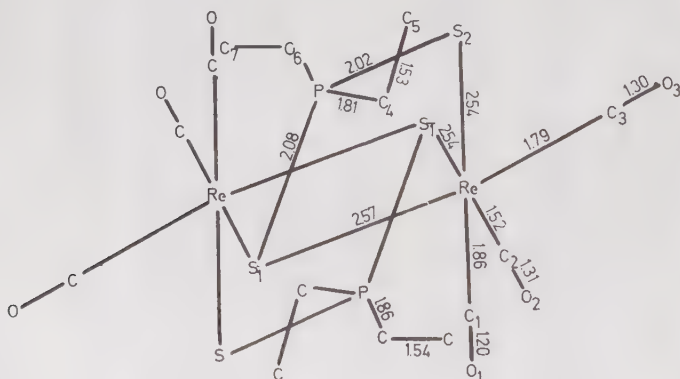


Abb. 3 : Bindungsabstände

ring gemeinsam, sind jedoch an dieser Verbindungslinie fast im rechten Winkel transständig abgelenkt.

Die drei Schwefelatome sind in gleicher Weise an der Koordination des Rheniums beteiligt, denn die Bindungslängen Re-S sind nahezu identisch (2,54 - 2,5 Å). Sie entsprechen der Summe der kovalenten Radien von Rhenium ⁶⁾ und Schwefel ⁷⁾. Alle bisher bekannten Re(I)-S-Abstände liegen in dieser Größenordnung; so in $\left[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe}) \right]_4$ ⁸⁾ zwischen 2,48 und 2,52, in $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ ⁹⁾ bei 2,50 und 2,53 Å, in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ⁴⁾ bei 2,49 Å. Der Winkel S₁-Re-S₁ im Vierring mit den beiden Rheniumatomen wurde zu 81° ermittelt. Er ist mit den Werten von 75,8° - 77,9° in $\left[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe}) \right]_4$ und 78,6° in $\left[\left\{ \text{Re}(\text{CO})_4 \right\}_2 \text{CS}_3 \right]_2$ vergleichbar. Die Verzerrung des Oktaeders um das Rhenium drückt sich weiterhin in den Winkeln S₁-Re-S₂ von 78° im zweiten, Phosphor enthaltenden Vierring aus, sowie im Winkel S₂-Re-S₁ = 84,5°.

Bei den Carbonylgruppen sind die Angaben der Bindungslängen und Winkel leider nur von geringerer Aussagekraft. Aus den bereits früher erörterten Gründen sind die Koordinatenfehler für die leichten Atome noch zu groß, um damit Bindungsfragen eindeutig zu klären. Hier sind Aussagen nur in Verbindung mit den IR-Spektren möglich. Es fällt jedoch auf, daß alle Re-C-Abstände (Durchschnittswert: 1,72 Å) im Vergleich zu $\left[\text{Re}(\text{CO})_5 \right]_2$ ^{10, 11)}, wo der Mittelwert 2,01 Å beträgt, sehr kurz berechnet werden. Vergleicht man allerdings die hier gefundenen Werte mit den Abständen aus zwei anderen Rheniumverbindungen, in denen zum Schwefel transständige Carbonylgruppen auftreten, so erhalten zumindest zwei eine realere Bedeutung. Im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ ⁹⁾ werden mit 1,91 Å und im $\left[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe}) \right]_4$ mit 1,83 Å ähnlich kleine Bindungslängen beschrieben. Nimmt man den C-O-Abstand aus $\left[\text{Re}(\text{CO})_5 \right]_2$ ^{10, 11)} als Vergleichswert (1,16 Å), so sind die hier gefundenen Werte von 1,19 bis 1,31 Å (im Durchschnitt: 1,27 Å) zu

groß. Doch sowohl die Größe als auch die Streuung der Werte findet im $\left[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe}) \right]_4$ mit 1,09 bis 1,31 Å ein Analogon.

Der Re-Re-Abstand im Ring ist mit 3,886 Å groß genug, um jegliche Metall-Metallbindung auszuschließen. Solche Bindungen wurden neben den extrem kurzen Abständen in den Rheniumhalogeniden (der kürzeste ist mit 2,24 Å aus dem $\left[\text{Re}_2\text{Cl}_8 \right]^{2-}$ - Ion ^{12,13)} bekannt) bei Längen von 3,02 Å in $\left[\text{Re}(\text{CO})_5 \right]_2$ ^{10,11)}, von 3,16 Å im Anion $\left[\text{H}_6\text{Re}_4(\text{CO})_{12} \right]^{2-}$ ¹⁴⁾, von 3,12 Å in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ ¹⁵⁾, von 2,96 - 3,02 Å im $\left[\text{Re}(\text{CO})_{16} \right]^{2-}$ - Ion ¹⁶⁾ postuliert. Der hier bestimmte Wert ist sogar noch lang gegenüber 3,39 Åⁱ in $\text{HRe}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}$ ¹⁷⁾, wo sich zusätzlich ein Wasserstoffatom zwischen die beiden Rheniumatome schieben soll. Er ist vielmehr dem in $\left[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe}) \right]_4$ gefundenen Wert (3,85 - 3,96 Å) sehr ähnlich.

Der Phosphor besitzt nach dieser Berechnung zwei unterschiedliche Bindungslängen zum Schwefel. Zum zweibindigen, axialen Schwefelatom ist der Wert von 2,01 Å etwas kleiner als zum dreibindigen, äquatorialen (2,07). Legt man die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von P und S zugrunde, so sollte der kürzeren Bindung ein gewisser Doppelbindungsanteil zukommen ¹⁸⁾. Auch Lindner und Matejcek weisen nach Interpretation der IR-Spektren auf unterschiedlich gebundenen Schwefel hin ²⁾.

Die beiden Äthylgruppen nehmen zueinander eine Mittelstellung zur syn- und anti-Konfiguration ein. Die P-C-Abstände von 1,81 Å und 1,85 Å stimmen mit den bisher in Rhenium-metallorganischen Verbindungen ermittelten überein; so mit 1,82 in $\text{ReCl}(\text{N}_2) \left[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_4$ ¹⁹⁾, mit 1,85 - 1,90 Å in $\text{ReNCl}_2 \left[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5 \right]_3$ ²⁰⁾ und 1,82 - 1,83 Å in $\text{ReNCl}_2 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ ²¹⁾. Eine eindeutige Aussage zur

Frage, ob P-C-Bindungsabstände für aliphatische Reste länger sind als für aromatische, läßt die Berechnung allerdings nicht zu. Die C-C-Abstände entsprechen mit 1,54 Å und 1,52 Å den Erwartungen. Sie liegen zwischen den in $[(n-C_4H_9)N]_2Re_4(CO)_{16}$ ¹⁶⁾ mit 1,56 Å und in $Re_2O_3(S_2CNET_2)_4$ ²²⁾ mit 1,49 Å, sowie in $ReN(S_2CNET_2)_2$ ²³⁾ mit 1,51 Å gefundenen Werten.

Die Koordinationswinkel des Phosphors weichen vom idealen Tetraederwinkel ab. Nur der zum Ring gehörige Winkel S_1-P-S_2 ist mit 102° kleiner als $109,5^\circ$. Die übrigen Winkel sind wohl stark von sterischen Zwängen der sperrigen Äthylgruppen beeinflusst. Während der Vierring $ReSSRe$ wirklich in einer Ebene liegt, ist der Phosphor aus der Ebene des entsprechenden Ringsystems herausgedrückt.

In $[Re(CO)_3(SMe)]_4$ liegen die Re-S-Re-Winkel wenig unter $109,5^\circ$, so daß man von tetraedrischer Koordination und sp^3 -hybridisiertem Schwefel sprechen kann. Die hier am zwei- und dreibindigen Schwefel er-

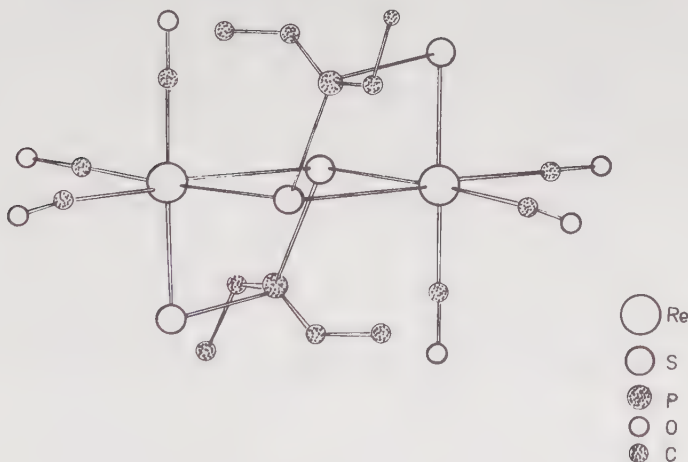


Abb. 4 : Räumliche Darstellung des Moleküls

mittelten Winkel weichen bis auf $\angle \overline{\text{Re}}-\text{S}_1-\text{P} = 109^\circ$ erheblich vom Tetraederwinkel ab. Zwei sind sogar kleiner als 90° .

Die zwischenmolekularen Abstände zeigen keine ungewöhnlichen Längen. Die kürzesten zwischen Carbonyl- und Äthylgruppen zweier Moleküle liegen über $3,5 \text{ \AA}$. Es scheinen also intermolekular nur schwache " van der Waalssche " Kräfte vorzuherrschen.

Bindende Abstände

Re	-	S ₁	2.570	0.011
Re	-	S ₁	2.535	0.008
Re	-	S ₂	2.543	0.009
Re	-	C ₁	1.857	0.022
Re	-	C ₂	1.519	0.022
Re	-	C ₃	1.793	0.060
P	-	S ₁	2.084	0.012
P	-	S ₂	2.016	0.016
P	-	C ₄	1.808	0.039
P	-	C ₆	1.855	0.011
C ₁	-	O ₁	1.197	0.026
C ₂	-	O ₂	1.310	0.030
C ₃	-	O ₃	1.305	0.063
C ₄	-	C ₅	1.527	0.051
C ₆	-	C ₇	1.542	0.044

Nichtbindende Abstände

Re	-	Re	3.886	0.002
Re	-	P	3.102	0.014
$\overline{\text{Re}}$	-	P	3.767	0.010
S ₁	-	S ₁	3.310	0.018
S ₁	-	S ₂	3.213	0.008
P	-	S ₁	4.171	0.020

Tab. 5 : Atomabstände mit Standardabweichungen in Å

Winkel

S_1	-	Re	-	S_1	80.85	0.31
S_1	-	Re	-	S_2	77.85	0.33
S_1	-	Re	-	S_2	84.52	0.27
S_1	-	Re	-	C_1	96.56	1.16
S_1	-	Re	-	C_2	99.87	0.92
S_1	-	Re	-	C_1	102.88	0.95
S_1	-	Re	-	C_3	84.09	1.13
S_2	-	Re	-	C_2	93.34	0.79
S_2	-	Re	-	C_3	98.33	1.42
C_1	-	Re	-	C_2	79.39	1.13
C_1	-	Re	-	C_3	89.17	1.70
C_2	-	Re	-	C_3	95.10	1.51
S_1	-	P	-	S_2	101.83	0.54
S_1	-	P	-	C_4	106.49	1.92
S_1	-	P	-	C_6	115.83	0.51
S_2	-	P	-	C_4	114.39	2.20
S_2	-	P	-	C_6	113.68	0.51
C_4	-	P	-	C_6	104.76	1.92
C_7	-	C_6	-	P	112.19	0.38
C_5	-	C_4	-	P	116.26	2.20
O_1	-	C_1	-	Re	169.78	2.12
O_2	-	C_2	-	Re	169.05	2.28
O_3	-	C_3	-	Re	168.86	3.27
Re_1	-	S_1	-	Re_1	99.16	0.07
Re_1	-	S_1	-	P	82.88	0.33
Re_1	-	S_1	-	P	108.91	0.27
Re_1	-	S_2	-	P	84.89	0.27

Tab. 6 : Bindungswinkel mit Standardabweichungen in °

4. Strukturbestimmung von μ -Bis (tetracarbonylrhenium (+I))-bis
tetracarbonyl (trithiocarbonato) rhenium (+I)



4.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Charakterisierung

Lindner und Weber erhielten diese Verbindung erstmals bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ mit CS_2 bei 80°C im Einschlußrohr. Im gleichen Arbeitskreis wurde die Entstehung des Komplexes später auch bei der Einwirkung von CS_2 auf $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ bei 180°C beobachtet (Methode nach Grimmer³⁾).

Der Aufbau der Verbindung blieb weitgehend unbekannt, da die angewandten Analysenverfahren keine hinreichenden und eindeutigen Rückschlüsse zuließen. Die orangefarbene Substanz ist in allen herkömmlichen Solvenzien schwerlöslich; sie ist nicht flüchtig, der Zersetzungspunkt beträgt 190°C . Aufgrund dieser Schwerlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit war eine Molekulargewichtsbestimmung auf osmometrischem Wege oder mit Hilfe eines Massenspektrums unmöglich. Die Analysendaten hatten folgende Werte: C : 15.30 %; Re : 52.19 %; S : 14.30 %. Zusammen mit zwei Banden bei 994 m und 927 m-st (in cm^{-1} , fest/KBr) aus dem IR-Spektrum lassen diese Angaben eventuell eine CS_2 - oder CS_3 -Gruppierung vermuten. Ferner deutet das IR-Spektrum durch mehrere Banden im $5\ \mu$ -Bereich auf entstehende CO-Gruppen hin.

Da diese Aussagen für die Molekülstrukturaufklärung unzureichend waren, blieb als möglicher Weg zur Lösung des Problems nur die Röntgenanalyse.

Aus der von Herrn Prof. Dr. E. Lindner freundlicherweise zur Verfügung gestellten Substanz konnten einige wenige, passende Einkristalle

nach mehrmonatigem Stehenlassen in Aceton erhalten werden. Die Kristalle, orangefarbene Blättchen, zeigen wohlausgebildete Pinakoide. Die Morphologie deutet also schon auf ein Symmetriezentrum hin.

Um die auch hier zu erwartenden großen Absorptionseinflüsse möglichst einzuschränken, wurden die Platten mechanisch bearbeitet, so daß säulenförmige Bruchstücke entstanden. Der zur Bestimmung der Reflexdaten herangezogene Kristall hatte die Abmessungen: $0.078 \times 0.075 \times 0.02$ mm .

Wiederum zeigten Schwenkaufnahmen bei Drehung um morphologisch bevorzugte Kanten sowie Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen keine Symmetrie. Es kommen also nur die Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ in Frage, wobei die Morphologie $P\bar{1}$ wahrscheinlicher macht. Die vom Einkristalldiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten betragen:

a	=	7.121 Å	$\pm$	0.001
b	=	8.540 Å	$\pm$	0.002
c	=	14.502 Å	$\pm$	0.003
α	=	89.07°	$\pm$	0.01
β	=	108.75°	$\pm$	0.01
γ	=	104.53°	$\pm$	0.01

Das Volumen der Elementarzelle beträgt damit 806 Å^3 . Die zu geringe Substanzmenge ließ eine pyknometrische Dichtebestimmung nicht zu. Die Röntgendichte errechnet sich mit den späteren Analysenergebnissen zu $\rho_{\text{Rö}} = 2.819 \text{ g/cm}^3$, der lineare Absorptionskoeffizient μ beträgt 155 cm^{-1} .

Am Diffraktometer wurde die volle Reflexionskugel vermessen, der gesammelte Datensatz darauf halbiert und gemittelt. Damit ergaben sich 1477 unabhängige Reflexe für die weitere Strukturbestimmung.

4.2. Pattersonsynthese

Vor der Erstellung des gesamten Datensatzes am AED wurde versucht, aus den Pattersonfunktionen zweier Projektionen Aufschluß über die Verbindung zu gewinnen, insbesondere die Schweratomlagen festzulegen. Dabei wurden zwei Sätze von Weißbergaufnahmen für die jeweils nullte Schichtlinie herangezogen. Der erste lieferte 174 Reflexe bei Drehung um $[100]$, der zweite 123 Reflexe bei Drehung um $[001]$.

	Koordinaten der Maxima			Höhe der Maxima	Vektor- bildung	Koordinaten der Atomlagen		
	u	v	w			x	y	z
1.	0	0.50	0.03	s. st.	$\text{Re}_2 - \text{Re}_1$			
2.	0.52	0.13	0.59	s. st.	$\bar{\text{Re}}_1 - \text{Re}_2$			
3.	0.48	0.37	0.11	st.	$\text{Re}_1 - \bar{\text{Re}}_1$	0.24	0.185	0.055
4.	0.52	0.36	0.72	st.	$\text{Re}_2 - \bar{\text{Re}}_2$	0.26	0.68	0.36
5.	0.38	0.06	0.10	27	$\text{Re}_1 - \bar{\text{S}}_1$	0.86	0.13	0.96
6.	0.74	0.18	0.78	17	$\bar{\text{Re}}_1 - \text{S}_2$	0.06	0.64	0.19
7.	0.60	0.10	0.32	17	$\text{Re}_1 - \bar{\text{S}}_3$	0.64	0.08	0.74
8.	0.60	0.44	0.58	18	$\bar{\text{Re}}_2 - \text{S}_1$	0.16	0.86	0.04
9.	0.03	0.32	0.54	16	$\text{Re}_2 - \bar{\text{S}}_2$	0.94	0.36	0.81
10.	0.38	0.40	0.38	14	$\bar{\text{Re}}_2 - \text{S}_3$	0.36	0.92	0.26
11.	0.10	0.31	0	23	$\text{Re}_1 - \text{S}_1$	0.14	0.88	0.05
12.	0.08	0.44	0.13	19	$\bar{\text{Re}}_1 - \bar{\text{S}}_2$	0.81	0.36	0.94
13.	0.88	0.27	0.79	16	$\text{Re}_1 - \text{S}_3$	0.36	0.92	0.26
14.	0.90	0.20	0.69	21	$\bar{\text{Re}}_2 - \bar{\text{S}}_1$	0.84	0.14	0.96
15.	0.24	0.06	0.18	22	$\text{Re}_1 - \bar{\text{S}}_1$	0	0.12	0.88
16.	0.11	0.24	0.90	20	$\bar{\text{Re}}_2 - \bar{\text{S}}_3$	0.64	0.08	0.74

Tab. 7 : Pattersonmaxima und ihre Zuordnung

Nach der visuellen Schätzung der Intensitäten dieser Reflexe ließen sich daraus die Pattersonfunktionen für die Projektionen (Okl) bzw. (hkO) berechnen. Es zeigte sich, daß diese Projektionen und die daraus gewonnenen Parameter der Schweratomlagen genau mit dem Strukturmodell übereinstimmen, das später aus der dreidimensionalen Pattersonfunktion des Datensatzes vom AED gewonnen wurde.

Die Auswertung der dreidimensionalen Pattersonsynthese ergab bei Nichtberücksichtigung des Nullpunktmaximums vier starke Maxima in der halben Elementarzelle, deren Koordinaten in Tab. 7 zusammengestellt sind. Die Intensitäten zweier starker Peaks liegen deutlich unter denen der übrigen beiden, jedoch noch so hoch über allen anderen, daß sie als reine Rhenium-Rheniumvektoren einzuordnen sind. Die unterschiedliche Intensität deutet auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums, das einfache und doppelte Wichtung der Vektoren bedingt. Die Anzahl der Maxima ist dann durch vier über das Symmetriezentrum verknüpfte Rheniumatome in der Elementarzelle begründet. Die Koordinaten dieser Rheniumlagen sind der Pattersonfunktion durch Halbierung der Koordinaten der schwächeren, der sog. r_{ii} -Maxima zu entnehmen, die im Gegensatz zu den sog. r_{ik} -Maxima, die die Vektoren zwischen den nicht symmetriebezogenen Atomen darstellen, nur mit einfachem Gewicht eingehen.

In der halben Elementarzelle liegen weitere zwölf mittelstarke Maxima, die als Rhenium-Schwefelvektoren gedeutet werden. Drei Schwefelatomlagen in der asymmetrischen Einheit erklären diese zwölf Maxima, die alle wegen des Symmetriezentrums mit doppeltem Gewicht erscheinen. Die Zuordnung der Peaks ist im einzelnen aus Tab. 7 zu ersehen.

Damit enthält die Elementarzelle vier Rhenium- und sechs Schwefelatomlagen, deren Koordinaten in Tab. 8 zusammengestellt sind. Über die Molekülstruktur läßt die Pattersonfunktion keine genaue Aussage zu; es ist lediglich deutlich ein Vierring, gebildet aus zwei Rhenium- und zwei Schwefelatomen, zu erkennen.

	x	y	z
Re ₁	0.24	0.185	0.055
Re ₂	0.24	0.685	0.355
S ₁	0.16	0.86	0.04
S ₂	0.06	0.64	0.19
S ₃	0.36	0.92	0.26

Tab. 8 : Koordinaten der Atomlagen in der asymmetrischen Einheit

4.3. Fourier- und Differenzenfouriersynthesen; Verfeinerung

Die aus der Pattersonsynthese erhaltenen Atomkoordinaten wurden zunächst in einem Zyklus nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der R-Wert betrug 23 %. Auch hier ließen die ersten Fourier- und Differenzenfouriersynthesen keinen eindeutigen Beleg der Maxima zu. Die einzelnen Schnitte zeigten lediglich eine scheinbar wahllose Verteilung der Elektronendichte. Besonders die Rheniumatome umgaben sich mit undurchdringlichen "Wolken", die die leichten Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Carbonylgruppen überdeckten.

Auf dem Weg zur Lösung der Struktur wurde wie folgt vorgegangen:

- a) Die Umgebung der Schweratomlagen mußte besser aufgelöst werden. Mit Hilfe eines geeigneten Rasters und entsprechender Grenzen wurden nur mehr Teile der asymmetrischen Einheit ausgedruckt, die Rechenzeit also verdoppelt.

- b) Die individuellen Temperaturfaktoren von Rhenium und Schwefel wurden abgeschätzt, da die Berechnung mittels des Least-Square-Programms unsinnige Werte erbracht hatte.
- c) Die Elektronendichteverteilung der Differenzenfouriersynthesen wurde mit einem konstruierten Modell mit oktaedrischer Umgebung der Rheniumatome verglichen.
- d) Die bisher erhaltenen Koordinaten wurden durch Interpolation in einer neuerlichen Differenzenfouriersynthese verfeinert.

Auf diese Weise gelang es sukzessive alle Carbonylgruppen aufzufinden. Eine anschließende Least-Square-Verfeinerung mit Variation aller Lagekoordinaten, Skalierungs- und individuellen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem R-Wert von 11 %.

Die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren wurde durch die Tatsache erschwert, daß die Speicherkapazität des hiesigen Rechners die gleichzeitige Variation aller Parameter nicht zuläßt. Deshalb mußte der gesamte Parametersatz halbiert werden. Die beiden Rheniumatome mit ihrer Umgebung wurden dabei als getrennte Streueinheiten aufgefaßt. Dieses Verfahren beeinflußt das Konvergenzverhalten äußerst negativ, ließ sich aber nicht umgehen. Nach zahlreichen Versuchen durch Variation verschiedener Parameterkombinationen Konvergenz zu erzielen, wurde bei einem R-Wert von 0,083 abgebrochen, da es derzeit in Erlangen nicht möglich erscheint, eine Struktur dieses Ausmaßes zu Ende zu verfeinern.

Die errechneten Strukturparameter sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren gibt Tab. 10 wieder.

	x		y		z	
Re ₁	23434	22	18631	24	5181	10
Re ₂	25676	29	68381	31	35854	12
S ₁	14065	125	88200	136	4764	61
S ₂	4216	149	62993	158	18316	68
S ₃	36326	148	91468	150	26368	68
C ₁	15093	968	20846	727	17060	323
C ₂	69566	735	85028	884	7126	321
C ₃	70962	523	59283	498	95785	347
C ₄	51132	569	23062	405	13197	285
C ₅	45820	1088	56775	506	33781	417
C ₆	4905	700	78871	291	37293	263
C ₇	13487	1066	46479	1201	40401	493
C ₈	43739	1037	75523	1044	47538	505
C ₉	18111	525	80114	552	1642	243
O ₁	30980	479	74466	498	82229	216
O ₂	67238	542	86308	591	14292	270
O ₃	32566	546	54470	619	3753	259
O ₄	11336	469	22341	506	23801	236
O ₅	44306	628	46781	705	68467	313
O ₆	3469	601	11956	686	60375	281
O ₇	4933	679	36897	767	43295	313
O ₈	56706	861	81562	881	55169	422

Tab. 9 : Koordinaten der Atomlagen mit Standardabweichungen
(alle Werte $\cdot 10^{-6}$)

	B ₁₁	B ₁₂	B ₃₂	B ₂₂	B ₂₃	B ₃₃
Re ₁	184	144	101	338	35	151
Re ₂	1590	1481	228	1122	157	128
S ₁	366	377	17	53	29	96
S ₂	879	814	99	1047	227	197
S ₃	997	923	66	233	62	221
C ₁	85	64	207	355	57	280
C ₂	576	538	77	1025	146	256
C ₃	485	474	1215	853	2166	1523
C ₄	1649	1634	686	575	207	258
C ₅	6185	6271	19999	3534	4	1537
C ₆	9118	9131	1440	3649	1026	1473
C ₇	8166	8186	1799	9187	1133	1057
C ₈	2292	2189	108	6697	1319	537
C ₉	551	581	390	1938	124	302
O ₁	87	94	6	1247	69	690
O ₂	786	791	1020	4410	241	468
O ₃	866	858	721	5830	355	285
O ₄	1142	1284	307	2912	73	196
O ₅	5508	5616	837	2372	23	1012
O ₆	4682	4711	981	761	562	1343
O ₇	5635	5631	1581	2544	98	998
O ₈	9189	9222	246	990	452	565

Tab. 10 : Anisotrope Temperaturfaktoren der letzten Verfeinerung
(alle Werte $\cdot 10^{-6}$)

Auf den folgenden Seiten werden die Strukturfaktoren des letzten Verfeinerungszyklus wiedergegeben.

	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC
0	J	1	6.63	6.23	0	5	5	3.35	2.40	1	-3	10	11.37	11.36	
0	J	2	6.72	7.27	0	5	6	5.07	-8.14	1	-3	10	5.48	5.71	
0	J	3	13.43	17.28	0	5	9	5.37	-2.13	1	-3	11	3.48	3.14	
0	J	4	-7.98	-5.11	0	5	11	5.48	-4.81	1	-3	12	5.55	-4.82	
0	J	5	5.44	5.92	0	5	12	3.41	-2.14	1	-3	14	1.52	-1.35	
0	J	6	2.25	2.77	0	5	13	6.03	-5.77	1	-3	15	5.83	-5.50	
0	J	7	14.00	-19.11	0	5	12	2.68	-2.51	1	-2	16	4.65	4.36	
0	J	8	3.54	-3.70	0	6	-11	2.06	-2.15	1	-2	14	5.43	5.36	
0	J	9	3.76	-9.72	0	6	-10	4.34	-4.36	1	-2	12	4.67	-4.39	
0	J	10	14.37	-15.42	0	6	6	3.15	-1.03	1	-2	-11	4.05	4.30	
0	J	12	5.03	-5.67	0	6	7	6.67	-15.93	1	-2	-10	2.51	-3.01	
0	J	13	6.82	-5.80	0	6	9	5.40	-12.46	1	-2	-9	7.53	-8.10	
0	J	18	2.44	1.84	0	6	10	3.72	-0.14	1	-2	-7	14.02	-14.95	
0	J	-15	3.37	-3.75	0	7	-11	0.79	-0.75	1	-2	-6	7.46	-7.79	
0	J	-14	4.63	-4.14	0	7	9	2.44	25.52	1	-2	-5	2.94	2.81	
0	J	-12	9.18	-8.79	0	8	-10	2.42	1.87	1	-2	-4	16.51	-16.62	
0	J	-11	4.35	-5.78	0	3	4	1.00	0.90	1	-2	3	8.97	11.10	
0	J	-10	2.59	2.66	1	-3	-3	1.00	1.77	1	-2	5	1.06	1.20	
0	J	-9	10.55	-11.09	1	-3	9	0.66	9.01	1	-2	6	13.30	13.45	
0	J	-8	5.52	5.58	1	-6	-11	2.32	8.23	1	-2	7	5.33	-5.43	
0	J	-7	7.53	7.67	1	-5	5	1.00	-0.40	1	-2	8	2.11	-2.09	
0	J	-6	7.75	-7.70	1	-5	-11	3.01	-0.01	1	-2	9	2.95	2.80	
0	J	-5	18.22	18.04	1	-5	-10	1.82	2.32	1	-2	10	19.51	-19.61	
0	J	-4	8.85	10.33	1	-5	-8	6.26	2.05	1	-2	11	2.23	-2.41	
0	J	-2	12.43	-14.15	1	-5	11	4.37	4.67	1	-2	12	2.08	-2.54	
0	J	3	5.42	-6.04	1	-5	12	6.43	6.30	1	-2	13	6.60	-5.40	
0	J	4	3.61	4.63	1	-4	14	3.29	2.85	1	-2	14	1.32	-1.41	
0	J	5	21.32	-23.56	1	-4	14	1.15	-1.60	1	-1	-16	1.22	1.30	
0	J	6	5.60	-5.39	1	-4	-13	5.04	5.44	1	-1	-14	5.79	-5.85	
0	J	7	7	4.84	1	-4	-12	3.20	2.29	1	-1	-12	1.27	-1.17	
0	J	8	10.83	-11.47	1	-4	-10	10.67	10.62	1	-1	-11	12.06	-12.81	
0	J	9	1.03	1.06	1	-4	-9	5.09	3.27	1	-1	-10	1.27	-0.75	
0	J	10	6.23	-6.31	1	-4	-7	10.13	8.51	1	-1	-9	9.49	-9.63	
0	J	11	3.54	-3.84	1	-4	6	0.83	-6.75	1	-1	-8	6.69	-6.94	
0	J	12	6.56	6.56	1	-4	7	9.15	11.45	1	-1	-7	4.50	5.28	
0	J	14	1.44	1.00	1	-4	9	7.19	7.82	1	-1	-6	8.69	-9.50	
0	J	15	6.43	6.45	1	-4	10	9.12	8.94	1	-1	-5	2.56	2.88	
0	J	-16	5.31	-4.27	1	-4	12	6.41	6.63	1	-1	-4	21.46	12.46	
0	J	-15	1.35	0.48	1	-4	13	4.42	3.62	1	-1	-3	2.57	1.99	
0	J	-14	4.15	-3.49	1	-4	14	2.87	-1.92	1	-1	-2	24.72	26.24	
0	J	-13	2.40	-2.92	1	-3	-15	3.67	3.33	1	-1	-1	15.63	19.14	
0	J	-12	5.34	5.34	1	-3	-14	5.77	5.48	1	-1	1	21.22	21.23	
0	J	-11	3.24	-3.10	1	-3	-12	7.98	8.40	1	-1	2	6.72	6.86	
0	J	-10	5.55	5.53	1	-3	-11	5.24	5.20	1	-1	4	10.57	9.97	
0	J	-9	6.60	6.84	1	-3	-10	4.45	4.35	1	-1	5	11.59	-11.23	
0	J	-8	3.03	-3.23	1	-1	-8	6.56	-7.47	1	-1	6	6.75	-9.35	
0	J	-7	16.13	17.39	1	-3	-7	3.72	-5.32	1	-1	7	2.00	-1.60	
0	J	-6	6.39	9.23	1	-3	-6	5.78	5.84	1	-1	8	15.62	-16.06	
0	J	-5	6.72	-6.97	1	-3	-5	13.63	-16.73	1	-1	9	3.10	-2.73	
0	J	-4	12.65	14.75	1	-3	7	5.35	5.60	1	-1	10	1.30	-1.47	
0	J	-3	10.95	-12.18	1	-1	11	11.22	-10.69	1	1	8	6.08	6.08	
0	J	-2	12.84	-13.73	1	-13	0.35	1.65	1.65	1	1	9	5.78	5.94	
0	J	-1	3.59	3.21	1	-15	5.14	5.22	1	1	11	8.49	8.05		
0	J	2	4.37	4.75	1	3	-16	6.47	-6.05	1	1	12	4.03	3.98	
0	J	3	10.54	10.67	1	J	14	5.55	-5.40	1	1	14	5.36	5.19	
0	J	4	2.45	1.97	1	J	-13	6.14	-6.35	1	2	-16	3.74	3.30	
0	J	12	1.46	1.72	1	J	-11	6.13	-6.26	1	2	-14	1.32	-1.56	
0	J	13	6.31	6.42	1	J	-10	4.49	-4.78	1	2	-13	9.37	9.70	
0	J	15	2.33	1.86	1	J	-9	8.31	9.63	1	2	-12	3.43	3.68	
0	J	-15	1.40	0.95	1	J	-8	2.75	-3.42	1	2	-11	2.28	2.61	
0	J	-14	7.23	6.13	1	J	-7	6.18	6.60	1	2	-10	3.73	10.45	
0	J	-12	4.13	3.72	1	J	-6	19.15	20.19	1	2	-9	2.72	-2.75	
0	J	-11	12.53	12.89	1	J	-5	13.03	13.03	1	2	-8	4.11	-4.67	
0	J	-10	1.15	1.56	1	J	-4	17.13	17.59	1	2	-7	7.64	7.74	
0	J	-9	9.07	9.58	1	J	-3	16.73	16.58	1	2	-6	14.02	-13.34	
0	J	-8	5.43	5.58	1	J	-2	3.83	-3.72	1	2	-5	2.25	-1.30	
0	J	-7	6.13	-6.02	1	J	-1	20.55	23.27	1	2	-4	4.51	-3.90	
0	J	-6	6.44	7.32	1	J	0	2.45	2.24	1	2	-3	25.33	-28.08	
0	J	-5	3.62	-3.94	1	J	1	15.66	-17.04	1	2	-2	7.05	6.90	
0	J	-4	4.61	-3.17	1	J	2	6.70	6.20	1	2	-1	13.28	-11.97	
0	J	4	5.45	-5.10	1	J	3	17.48	-17.46	1	2	0	20.29	-18.78	
0	J	5	3.67	9.73	1	0	4	17.27	-17.73	1	2	1	3.00	3.10	
0	J	6	9.68	9.77	1	J	6	18.52	-19.19	1	2	2	10.33	-9.83	
0	J	8	14.25	13.86	1	0	7	8.65	-8.77	1	2	3	14.57	14.86	
0	J	9	7	7.06	1	J	9	2.63	-2.64	1	2	4	1.37	1.43	
0	J	10	2.46	2.35	1	0	9	11.72	-11.59	1	2	6	7.29	7.24	
0	J	11	8.66	8.34	1	J	10	4.33	4.23	1	2	7	12.67	13.46	
0	J	15	4.15	-4.62	1	J	11	4.15	3.94	1	2	9	8.29	9.1	
0	J	-15	1.25	1.71	1	J	12	2.25	-1.89	1	2	10	6.01	5.89	
0	J	-14	4.11	3.49	1	J	13	6.77	6.05	1	2	11	2.90	-2.22	
0	J	-13	8.63	8.88	1	J	14	2.07	3.22	1	2	12	2.09	1.45	
0	J	-12	1.58	-1.51	1	J	-15	6.13	-5.99	1	2	13	3.03	-2.76	
0	J	-11	3.72	3.90	1	J	-12	3.36	-4.58	1	2	14	2.66	-3.06	
0	J	-10	5.51	5.36	1	J	-11	7.77	8.36	1	3	-16	1.89	2.75	
0	J	-9	6.23	-5.88	1	J	-9	5.86	6.16	1	3	-15	8.11	7.36	
0	J	-8	2.36	1.33	1	J	-8	15.44	15.14	1	3	-14	1.88	-1.76	
0	J	-7	2.39	-2.81	1	J	-7	4.02	-4.01	1	3	-12	8.87	8.95	
0	J	-6	9.70	-12.49	1	J	-6	10.14	10.28	1	3	-11	2.98	-2.85	
0	J	-5	7.38	7.38	1	J	-5	19.74	16.35	1	3	-10	3.9	-3.9	
0	J	-4	10.94	12.02	1	J	-4	6.92	-6.98	1	3	-9	3.27	2.68	
0	J	-3	5.04	4.37	1	J	-3	6.73	6.97	1	3	-8	14.84	-14.74	
0	J	-2	1.17	2.18	1	J	-2	9.11	-4.80	1	3	-7	6.87	-7.08	
0	J	-1	8.11	7.08	1	J	-1	18.61	-19.33	1	3	-6	4.45	-4.02	
0	J	11	4.57	-3.95	1	J	1	18.61	-14.33	1	3	-5	21.29	-22.76	
0	J	13	5.17	-3.82	1	J	2	18.63	-16.09	1	3	-4	1.62	2.17	
0	J	14	3.07	-3.11	1	J	3	10.92	10.07	1	3	-3	7.31	-7.17	
0	J	-14	2.14	17.91	1	J	4	17.91	-17.19	1	3	-2	14.04	-14.93	
0	J	-12	2.00	-1.91	1	J	6	8.87	-4.49	1	3	-1	11.80	11.80	
0	J	-11	6.81	-6.84	1	J	6	9.96	9.74	1	3	0	3.19	1.78	
0	J	-8	9.37	-10.16	1	J	7	9.19	-9.12	1	3	2	17.38	17.82	

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
1	3	3	3.77	3.95	2	-3	3	5.82	-5.38	2	1	7	4.66	4.71
1	3	4	10.44	10.62	2	-3	11	7.11	-6.82	2	1	8	10.23	10.24
1	3	5	14.61	14.20	2	-3	12	3.67	-3.68	2	1	11	2.56	2.58
1	3	6	2.05	2.50	2	-3	14	5.49	-5.01	2	1	12	3.76	-3.72
1	3	7	8.74	8.52	2	-2	16	3.03	-2.68	2	1	14	-1.74	-1.57
1	3	8	3.46	3.56	2	-2	-13	9.45	-9.18	2	2	-16	4.61	5.36
1	3	9	5.41	-5.03	2	-2	-10	9.74	-9.26	2	2	-14	5.93	6.21
1	3	11	2.25	-2.07	2	-2	-9	5.31	-5.12	2	2	-13	3.98	4.06
1	3	12	8.34	-6.31	2	-2	-8	8.58	-8.84	2	2	-12	4.67	-5.01
1	3	14	4.53	-4.56	2	-2	-6	12.01	12.08	2	2	-11	3.38	3.69
1	4	-14	4.34	5.32	2	-2	-4	8.06	7.63	2	2	-10	6.61	-7.08
1	4	-13	3.26	-3.20	2	-2	-3	24.72	24.35	2	2	-9	11.44	-11.22
1	4	-12	4.33	-4.12	2	-2	-2	13.32	-13.56	2	2	-8	3.15	-3.12
1	4	-11	1.03	0.79	2	-2	-1	6.59	6.83	2	2	-7	14.05	-13.35
1	4	-10	11.40	-12.08	2	-2	0	15.29	15.65	2	2	-6	10.72	-10.67
1	4	-9	5.23	-5.06	2	-2	2	10.22	9.87	2	2	-5	2.84	-2.12
1	4	-7	14.83	-15.20	2	-2	3	1.71	-1.55	2	2	-4	20.16	-18.93
1	4	-6	4.24	-4.65	2	-2	4	1.34	-1.11	2	2	-3	3.25	0.70
1	4	-4	6.75	-7.02	2	-2	5	2.44	-2.47	2	2	-2	9.17	8.16
1	4	-3	13.06	13.14	2	-2	6	7.33	-7.43	2	2	-1	5.73	-5.67
1	4	-2	2.33	3.07	2	-2	7	9.66	-3.13	2	2	0	15.39	14.28
1	4	1	3.24	4.25	2	-2	8	1.34	1.61	2	2	1	12.65	11.24
1	4	2	4.24	5.45	2	-2	9	9.43	-9.73	2	2	2	5.35	4.95
1	4	3	11.83	12.80	2	-2	10	4.40	-4.37	2	2	3	14.34	17.74
1	4	4	5.90	-5.73	2	-2	11	2.19	2.07	2	2	4	4.33	4.22
1	4	5	4.02	-4.44	2	-2	12	2.61	-1.92	2	2	5	3.94	4.22
1	4	10	8.65	-7.41	2	-1	17	2.92	-2.59	2	2	6	11.34	11.34
1	4	12	3.53	-2.84	2	-1	-15	6.42	-7.75	2	2	7	4.63	-4.62
1	4	13	3.75	-2.87	2	-1	-14	2.23	-2.61	2	2	8	1.85	-1.55
1	5	-14	4.87	-4.98	2	-1	-12	8.96	-8.96	2	2	9	2.21	1.85
1	5	-13	1.39	1.46	2	-1	-11	4.47	-4.35	2	2	10	7.45	-7.73
1	5	-12	5.91	-5.05	2	-1	-9	1.32	-2.11	2	2	11	3.44	-3.76
1	5	-11	2.06	-1.77	2	-1	-8	18.23	17.66	2	2	12	3.05	-3.05
1	5	-9	7.25	-7.81	2	-1	-7	8.57	8.39	2	2	13	5.15	-5.35
1	5	-8	2.73	3.41	2	-1	-6	8.79	7.05	2	2	14	3.74	2.52
1	5	-7	7.21	7.39	2	-1	-5	22.05	21.71	2	2	15	-6.69	-6.69
1	5	-5	8.21	6.55	2	-1	-4	6.84	6.16	2	2	16	4.45	-4.85
1	5	-4	5.83	7.51	2	-1	-3	12.05	11.37	2	2	17	10.74	-10.03
1	5	-2	9.14	8.37	2	-1	-2	17.56	17.68	2	2	18	11.97	-11.62
1	5	5	5.85	-15.82	2	-1	1	15.57	-14.37	2	2	19	13.27	-12.68
1	5	7	4.44	-5.06	2	-1	3	1.53	1.32	2	2	20	7.74	-7.63
1	5	8	7.25	-7.17	2	-1	1	3.78	-4.02	2	2	21	6.19	5.16
1	5	10	1.12	-1.39	2	-1	2	21.72	-22.81	2	2	22	9.07	8.08
1	5	12	3.91	3.25	2	-1	3	3.03	-3.10	2	2	23	6.15	-5.53
1	5	-13	2.72	-2.42	2	-1	4	10.44	-9.71	2	2	24	15.51	-15.51
1	6	-12	2.72	3.25	2	-1	5	14.47	-14.51	2	1	-1	17.08	15.12
1	6	-10	4.23	4.88	2	-1	6	4.26	-3.59	2	3	0	5.51	4.33
1	6	-9	5.70	5.37	2	-1	7	11.01	-10.89	2	3	1	23.24	21.30
1	6	-7	9.33	9.77	2	-1	8	1.85	-1.86	2	3	2	6.51	6.51
1	6	-4	5.45	4.72	2	-1	9	5.90	6.40	2	3	3	2.81	-2.34
1	6	4	3.12	-9.37	2	-1	10	2.47	-2.33	2	3	4	7.79	7.40
1	6	6	5.15	-8.80	2	-1	11	2.86	2.86	2	3	5	4.90	-4.66
1	6	10	7.14	-7.14	2	-1	12	7.11	7.21	2	3	6	2.92	2.59
1	6	11	2.61	0.37	2	-1	14	5.23	5.10	2	3	7	-1.77	-1.77
1	7	-11	5.34	5.69	2	J	-17	5.36	-5.02	2	3	8	10.78	-10.89
1	7	-9	4.29	5.17	2	J	-16	2.28	-2.23	2	3	9	5.08	-5.16
1	7	4	1.85	-1.15	2	J	-13	3.85	3.87	2	3	10	2.24	-2.41
1	7	5	1.35	1.74	2	J	-12	3.95	3.73	2	3	11	6.32	-6.82
1	7	8	5.65	-3.77	2	J	-10	15.20	15.65	2	4	-15	1.06	-0.44
1	7	9	3.28	15.02	2	J	-9	6.38	6.43	2	4	-13	6.66	-6.73
1	8	-10	1.97	3.19	2	J	-8	3.77	3.87	2	4	-11	7.21	-7.52
1	8	-7	5.01	5.39	2	J	-7	20.63	20.20	2	4	-10	5.36	-5.36
1	8	-3	2.25	-1.44	2	J	-6	2.03	2.08	2	4	-9	7.12	6.73
1	8	3	1.00	2.74	2	J	-4	5.36	5.24	2	4	-8	2.22	-2.05
1	8	4	1.79	3.47	2	J	-3	15.13	-14.83	2	4	-6	12.63	11.43
1	8	-6	1.32	-0.45	2	J	-2	2.02	-1.48	2	4	-4	10.38	11.71
2	-8	9	1.52	-1.97	2	J	-1	6.89	-6.38	2	4	-3	12.43	11.41
2	-9	-7	2.72	-8.81	2	J	0	20.49	-22.48	2	4	-1	13.59	12.42
2	-5	-9	6.95	4.19	2	J	1	14.39	-13.16	2	4	1	6.34	-6.21
2	-3	-8	8.04	9.95	2	J	2	15.97	-14.64	2	4	2	7.64	7.18
2	-3	11	7.33	7.33	2	J	3	20.11	-19.32	2	4	3	9.40	-4.38
2	-4	-14	4.33	4.71	2	J	4	4.71	4.89	2	4	4	8.45	-8.45
2	-4	-13	7.47	7.76	2	J	5	2.80	-2.02	2	4	5	2.62	-1.71
2	-4	-11	4.86	6.61	2	J	6	4.06	-4.22	2	4	6	9.09	-6.67
2	-4	-10	0.65	0.01	2	J	7	8.44	8.54	2	4	7	4.14	-3.50
2	-4	-9	6.20	-4.65	2	J	8	6.72	6.84	2	4	8	4.93	-4.96
2	-4	-8	4.46	5.35	2	J	10	9.65	9.79	2	4	12	1.15	-1.10
2	-4	-6	4.46	5.35	2	J	12	6.10	5.45	2	5	-14	1.87	2.21
2	-4	-7	6.84	-9.03	2	J	13	3.93	4.18	2	5	-11	7.39	7.26
2	-4	-6	12.27	-10.47	2	J	14	2.21	-2.43	2	5	-9	5.30	5.30
2	-4	-4	12.21	13.16	2	J	-16	2.63	-2.63	2	5	-8	12.46	12.46
2	-4	-7	6.93	6.95	2	J	-14	6.64	7.31	2	5	-6	7.35	6.89
2	-4	-9	7.42	7.13	2	J	-13	1.84	-2.72	2	5	-5	8.53	6.42
2	-4	-10	10.47	-10.87	2	J	-12	6.75	7.39	2	5	-4	7.46	6.97
2	-4	-12	0.87	0.18	2	J	-11	3.48	3.38	2	5	-1	11.14	-9.87
2	-4	-13	6.22	-5.31	2	J	-9	12.27	12.65	2	5	1	12.05	-9.68
2	-1	-16	2.51	2.31	2	J	-8	3.81	-3.16	2	5	2	11.09	-11.37
2	-1	-15	5.35	5.35	2	J	-7	5.73	-5.40	2	5	3	6.73	-5.63
2	-1	-12	3.97	4.00	2	J	-6	3.66	-3.66	2	5	4	3.27	-3.31
2	-1	-11	6.33	-6.52	2	J	-5	16.15	-15.00	2	5	5	3.20	3.20
2	-1	-10	0.73	-0.05	2	J	-4	8.31	-7.74	2	5	6	1.35	-1.73
2	-1	-9	7.87	-7.54	2	J	-3	3.21	2.92	2	5	7	2.51	2.67
2	-1	-8	15.39	-14.57	2	J	-2	14.11	-13.23	2	5	8	4.00	4.98
2	-1	-6	12.37	-14.10	2	J	-1	5.29	-5.29	2	5	9	10.49	10.49
2	-1	-5	11.01	-9.71	2	J	0	6.52	-5.82	2	5	-13	6.13	9.93
2	-1	-4	15.45	14.97	2	J	1	3.45	-9.03	2	5	-12	2.77	2.45
2	-1	-3	5.08	5.18	2	J	2	11.46	-10.50	2	5	-11	3.33	2.88
2	-1	-2	4.75	-4.75	2	J	3	3.62	-3.62	2	5	-10	4.60	4.60
2	-1	-1	7.03	7.13	2	J	4	14.87	14.25	2	5	-9	2.95	3.34
2	-1	A	4.77	-4.74	2	J	5	3.33	3.03	2	5	-8	3.45	3.77

M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC
2	6	-6	7.25	-7.68	3	-1	-7	16.76	15.82	3	1	-3	7.45	7.05
2	6	-3	2.48	-3.46	3	-1	-6	11.76	11.76	3	1	-2	9.61	8.68
2	6	-1	12.57	-11.07	3	-1	-7	1.94	-2.10	3	1	-1	3.21	-3.21
2	6	-1	7.06	-7.77	3	-1	-6	8.14	7.90	3	1	0	6.23	5.85
2	6	0	6.78	-6.63	3	-1	-5	2.77	-2.77	3	1	0	2.00	1.88
2	6	1	1.03	-0.93	3	-1	-4	9.64	-9.39	3	1	0	13.44	-12.41
2	6	4	4.09	2.51	3	-1	-2	20.53	-19.21	3	1	0	4.46	3.70
2	6	6	5.10	3.93	3	-1	-1	19.74	-18.22	3	1	0	7.66	-6.75
2	6	7	6.17	4.77	3	-1	0	5.11	-3.80	3	1	0	8.61	-8.11
2	6	9	4.16	3.67	3	-1	1	23.74	-24.77	3	1	0	1.45	-1.45
2	7	-8	4.34	-4.33	3	-1	2	8.67	-7.80	3	1	0	6.55	-6.51
2	7	-7	5.12	-2.22	3	-1	4	10.73	-4.06	3	1	0	4.47	-4.26
2	7	-5	10.12	-10.34	3	-1	6	4.58	4.58	3	1	0	2.78	-2.62
2	7	-4	1.92	0.98	3	-1	6	3.53	3.17	3	1	0	1.35	1.35
2	7	-3	4.18	-5.72	3	-1	7	2.92	2.73	3	1	0	3.74	-3.30
2	7	-2	6.32	-6.94	3	-1	8	11.96	11.63	3	1	0	2.45	2.38
2	7	-1	1.04	0.87	3	-1	9	6.73	6.42	3	1	0	10.23	9.94
2	7	2	4.28	0.49	3	-1	10	3.33	3.10	3	1	0	5.41	6.37
2	7	3	2.15	2.23	3	-1	11	7.61	7.81	3	1	0	2.73	2.41
2	7	4	3.30	0.37	3	-1	12	5.33	5.01	3	1	0	11.46	10.52
2	7	5	4.41	-2.19	3	-1	13	6.73	6.40	3	1	0	0.87	0.92
2	7	7	3.35	0.79	3	-1	13	8.94	9.07	3	1	0	7.75	6.63
2	8	-9	3.72	-5.31	3	-1	12	0.50	0.64	3	1	0	5.17	-4.42
2	8	-5	1.03	7.10	3	-1	11	8.66	8.61	3	1	0	2.39	-2.61
3	-3	5	1.00	0.36	3	-1	10	5.23	4.73	3	1	0	4.44	-4.25
3	-6	-10	6.90	-0.34	3	-1	9	7.45	-7.10	3	1	0	14.69	-13.11
3	-6	6	1.95	5.97	3	-1	8	5.33	4.55	3	1	0	2.78	-2.33
3	-6	9	6.87	6.81	3	-1	7	4.41	-3.72	3	1	0	5.26	-4.69
3	-5	-12	5.18	4.93	3	-1	6	15.06	-14.64	3	1	0	9.67	1.13
3	-5	6	8.64	-4.67	3	-1	5	3.03	2.90	3	1	0	2.33	-2.15
3	-5	7	6.66	5.95	3	-1	4	14.13	-14.35	3	1	0	2.19	-1.32
3	-5	9	3.85	-3.18	3	-1	3	15.16	-15.66	3	1	0	4.66	4.59
3	-5	10	2.25	1.88	3	-1	2	11.80	-10.96	3	1	0	1.60	1.20
3	-5	11	3.27	-3.43	3	-1	1	0.83	0.38	3	1	0	2.68	2.89
3	-5	12	4.37	-4.36	3	-1	0	4.03	3.75	3	1	0	4.13	3.81
3	-4	-14	4.29	5.27	3	-1	0	7.36	-7.60	3	1	0	5.49	5.04
3	-4	-13	3.13	-3.27	3	-1	0	10.06	10.07	3	1	0	6.83	6.04
3	-4	-12	4.30	-4.29	3	-1	0	11.63	10.98	3	1	0	4.26	3.91
3	-4	-11	5.46	0.96	3	-1	0	1.37	0.74	3	1	0	5.69	4.32
3	-4	-10	11.29	-13.44	3	-1	0	11.88	11.84	3	1	0	-3.06	-3.06
3	-4	-9	3.96	-1.12	3	-1	0	9.22	4.74	3	1	0	3.46	-2.98
3	-4	-8	5.20	-6.13	3	-1	0	6.32	6.20	3	1	0	1.39	0.82
3	-4	-7	15.66	-16.34	3	-1	0	10.00	0.20	3	1	0	11.39	-11.39
3	-4	-6	2.66	-3.25	3	-1	0	4.87	-5.13	3	1	0	3.57	-4.11
3	-4	-5	1.98	4.79	3	-1	0	7.59	8.71	3	1	0	3.29	-2.99
3	-4	-4	10.70	13.31	3	-1	0	12.60	2.41	3	1	0	10.27	-9.58
3	-4	-3	4.63	-7.52	3	-1	0	7.32	-7.32	3	1	0	3.30	-3.30
3	-4	-2	6.94	-6.48	3	-1	0	5.77	-5.05	3	1	0	3.61	-3.39
3	-4	-1	7.15	-6.48	3	-1	0	12.04	-12.94	3	1	0	7.15	-6.46
3	-4	0	11.35	-1.73	3	-1	0	11.72	-11.13	3	1	0	4.42	3.84
3	-4	12	5.57	-4.70	3	-1	0	11.69	-12.08	3	1	0	2.65	2.59
3	-3	-15	4.32	-3.60	3	-1	0	8.64	7.68	3	1	0	2.32	2.30
3	-3	-14	4.83	-4.14	3	-1	0	6.81	-6.75	3	1	0	8.60	8.34
3	-3	-12	4.81	-7.36	3	-1	0	4.83	-4.70	3	1	0	3.26	3.13
3	-3	-11	6.30	-5.48	3	-1	0	11.09	10.35	3	1	0	6.25	6.23
3	-3	-9	10.36	-11.06	3	-1	0	13.39	12.97	3	1	0	2.43	2.44
3	-3	-8	3.04	3.29	3	-1	0	12.66	12.25	3	1	0	2.02	-1.80
3	-3	-7	4.18	4.24	3	-1	0	1.48	1.33	3	1	0	3.47	3.17
3	-3	-6	3.17	-3.61	3	-1	0	9.62	9.67	3	1	0	5.57	-4.39
3	-3	-5	13.49	16.23	3	-1	0	3.48	-3.43	3	1	0	10.06	-9.24
3	-3	-2	17.24	13.54	3	-1	0	4.18	4.50	3	1	0	6.73	-5.83
3	-3	-1	7.51	6.99	3	-1	0	3.83	-3.89	3	1	0	2.43	-1.38
3	-3	2	6.75	-6.17	3	-1	0	5.88	-5.83	3	1	0	16.32	-10.72
3	-3	3	11.66	-10.63	3	-1	0	8.87	-8.76	3	1	0	2.80	-1.13
3	-3	7	5.24	-5.84	3	-1	0	9.81	-9.47	3	1	0	1.35	-4.07
3	-3	8	10.76	-10.14	3	-1	0	8.29	-2.33	3	1	0	4.74	4.00
3	-3	11	3.16	-2.94	3	-1	0	3.99	-6.04	3	1	0	5.65	4.50
3	-3	12	2.38	2.86	3	-1	0	8.93	-10.02	3	1	0	3.23	4.00
3	-2	-13	1.90	-1.83	3	-1	0	8.81	-2.44	3	1	0	7.03	6.19
3	-2	-16	3.15	-3.20	3	-1	0	4.20	-5.07	3	1	0	3.16	3.88
3	-2	-14	7.52	-6.79	3	-1	0	16.92	-16.59	3	1	0	3.23	3.63
3	-2	-13	2.96	-2.86	3	-1	0	3.17	-3.04	3	1	0	5.68	5.40
3	-2	-12	3.32	3.30	3	-1	0	4.12	-4.12	3	1	0	1.22	1.22
3	-2	-11	5.73	-4.95	3	-1	0	9.57	9.13	3	1	0	4.96	-4.80
3	-2	-10	5.86	0.91	3	-1	0	2.47	-2.42	3	1	0	5.32	-5.33
3	-2	-9	9.80	9.81	3	-1	0	7.39	7.07	3	1	0	6.66	-5.76
3	-2	-7	11.39	11.34	3	-1	0	19.65	18.37	3	1	0	7.10	6.50
3	-2	-6	8.35	8.84	3	-1	0	6.01	5.33	3	1	0	5.66	5.50
3	-2	-5	3.07	1.92	3	-1	0	11.92	10.49	3	1	0	6.60	6.09
3	-2	-4	19.87	17.61	3	-1	0	16.01	15.31	3	1	0	1.53	1.53
3	-2	-3	2.42	-2.47	3	-1	0	1.87	1.89	3	1	0	1.22	2.12
3	-2	-2	6.03	-5.31	3	-1	0	7.44	7.40	3	1	0	6.86	6.15
3	-2	-1	8.90	8.90	3	-1	0	3.29	2.86	3	1	0	2.95	4.31
3	-2	0	12.96	-11.92	3	-1	0	9.54	-6.03	3	1	0	6.50	-6.32
3	-2	1	7.57	-6.49	3	-1	0	9.23	-9.23	3	1	0	4.27	6.14
3	-2	2	2.28	-1.86	3	-1	0	8.91	-9.13	3	1	0	1.94	-0.53
3	-2	3	1.95	-1.84	3	-1	0	11.37	-11.37	3	1	0	2.73	2.73
3	-2	4	5.23	-4.75	3	-1	0	6.75	-7.10	3	1	0	1.32	6.03
3	-2	5	3.44	-3.07	3	-1	0	4.93	-5.28	3	1	0	0.75	32.14
3	-2	6	7.89	-7.70	3	-1	0	2.95	-3.10	3	1	0	0.25	12.95
3	-2	7	5.46	5.40	3	-1	0	7.73	-6.45	3	1	0	6.71	-6.89
3	-2	9	2.05	-1.78	3	-1	0	4.22	-3.75	3	1	0	2.93	-11.57
3	-2	10	6.64	6.71	3	-1	0	0.22	-0.16	3	1	0	2.80	26.36
3	-2	11	1.92	2.84	3	-1	0	2.40	2.37	3	1	0	6.71	-4.26
3	-2	12	2.49	2.49	3	-1	0	5.33	-5.32	3	1	0	7.10	6.73
3	-2	13	5.23	6.07	3	-1	0	8.45	7.80	3	1	0	7.00	6.73
3	-1	-16	3.13	-2.60	3	-1	0	5.49	4.92	3	1	0	5.01	-3.74
3	-1	-14	6.03	-6.07	3	-1	0	6.47	6.15	3	1	0	-2.36	-2.36
3	-1	-12	7.27	7.27	3	-1	0	18.16	16.61	3	1	0	5.82	6.13
3	-1	-11	10.30	9.82	3	-1	0	5.81	5.44	3	1	0	2.80	-3.66

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	-5	8	7.53	-6.53	4	J	-7	15.12	-14.92	4	5	6	3.57	3.53
4	-5	10	2.39	-3.19	4	J	-4	9.71	-9.34	4	5	1	6.74	6.75
4	-4	-14	3.67	-1.66	4	J	-5	6.51	6.84	4	5	2	6.86	6.86
4	-4	-13	4.45	-16.04	4	J	-2	1.34	1.74	4	5	3	3.68	4.13
4	-4	-12	3.23	-2.03	4	J	-1	3.03	2.47	4	5	4	6.67	6.94
4	-4	-11	6.59	-6.04	4	J	0	13.51	13.49	4	5	5	3.23	2.93
4	-4	-10	3.67	-4.82	4	J	1	3.25	2.89	4	6	-11	2.47	-1.57
4	-4	-9	3.31	-3.31	4	J	2	3.36	3.74	4	6	-10	3.04	-5.0
4	-4	-8	3.39	-6.53	4	J	3	11.47	11.46	4	6	-9	3.46	-3.54
4	-4	-7	4.55	5.86	4	J	4	2.25	-2.50	4	6	-8	4.45	-4.57
4	-4	-6	9.36	7.74	4	J	5	4.27	4.55	4	6	-7	5.74	-0.87
4	-4	-5	13.65	16.11	4	J	6	2.12	2.37	4	6	-6	1.13	1.22
4	-4	-4	3.11	10.83	4	J	7	5.23	-5.21	4	6	-5	5.96	5.40
4	-4	-3	2.05	2.76	4	J	10	4.32	-4.82	4	6	-4	2.35	2.13
4	-4	-2	9.14	9.03	4	J	1-15	6.02	-4.40	4	6	-3	6.75	6.65
4	-4	-1	5.80	4.81	4	J	1-14	5.77	-6.03	4	6	-2	1.92	1.19
4	-4	0	4.15	-7.83	4	J	1-12	3.70	-9.10	4	6	-1	4.62	3.93
4	-4	1	7.18	-6.52	4	J	1-11	4.18	-4.45	4	6	0	4.24	4.24
4	-4	2	10.84	-2.93	4	J	1-9	7.73	-0.16	4	6	1	3.02	3.00
4	-4	3	3.24	-2.94	4	J	1-6	3.40	-3.61	4	6	2	3.91	4.29
4	-4	4	6.24	-5.13	4	J	1-5	14.73	14.30	4	6	3	2.12	1.77
4	-3	-16	3.13	-2.81	4	J	1-4	7.36	7.79	4	7	-6	4.62	3.93
4	-3	-15	5.51	-4.86	4	J	1-3	3.37	3.20	4	7	-7	2.40	2.70
4	-3	-13	3.04	-2.49	4	J	1-2	14.83	14.61	4	7	-6	1.97	1.18
4	-3	-12	2.09	-1.24	4	J	1-1	2.45	2.40	4	7	-5	6.07	5.29
4	-3	-11	6.26	5.69	4	J	1	9.27	9.69	4	7	-3	4.81	3.77
4	-3	-10	1.34	-0.50	4	J	1	3.52	-3.66	4	7	-2	4.91	5.01
4	-3	-9	3.17	2.45	4	J	2	3.69	-2.50	4	7	-1	1.00	4.44
4	-3	-8	11.42	11.25	4	J	3	3.72	-3.25	4	7	0	1.00	7.84
4	-3	-7	2.56	1.61	4	J	5	1.37	-0.96	4	7	1	1.00	13.20
4	-3	-6	10.79	3.33	4	J	6	3.15	-3.35	4	7	2	6.53	15.34
4	-3	-5	6.13	7.49	4	J	7	7.61	-7.87	4	7	3	2.63	-1.40
4	-3	-4	7.91	-7.25	4	J	8	4.47	-2.41	4	7	4	3.47	-3.10
4	-3	-3	10.33	10.21	4	J	10	5.34	-6.18	4	7	5	3.56	-3.26
4	-3	-2	3.33	-7.47	4	J	2-16	7.03	-7.77	4	7	6	2.83	4.61
4	-3	-1	3.13	2.95	4	J	2-14	2.44	2.54	4	7	7	6.50	11.47
4	-3	0	10.80	-9.47	4	J	2-12	5.51	-5.21	4	7	8	2.24	-5.08
4	-3	1	11.59	-9.49	4	J	2-11	9.41	9.75	4	7	9	6.22	11.35
4	-3	2	2.43	-2.46	4	J	2-9	3.27	3.09	4	7	10	4.76	2.13
4	-3	3	3.22	-8.24	4	J	2-8	14.51	14.53	4	7	11	2.65	1.91
4	-3	4	6.43	-0.24	4	J	2-7	3.13	8.53	4	7	12	6.50	-6.76
4	-3	5	6.23	-5.68	4	J	2-6	4.47	4.21	4	7	13	7.05	-6.42
4	-3	6	2.69	-2.64	4	J	2-5	14.81	14.73	4	7	14	7.39	-7.39
4	-3	7	4.25	3.76	4	J	2-4	3.35	3.20	4	7	15	4.83	-4.41
4	-3	8	5.05	4.36	4	J	2-3	6.80	6.17	4	7	16	3.24	-3.05
4	-3	9	3.03	2.49	4	J	2-2	9.83	-9.36	4	7	17	3.76	-3.37
4	-3	10	3.21	3.13	4	J	2-1	9.46	-9.43	4	7	18	1.56	-0.49
4	-2	-12	1.62	2.07	4	J	2	4.58	-4.49	4	7	19	0.25	-1.39
4	-2	-11	4.92	4.94	4	J	2	10.75	-11.25	4	7	20	7.44	7.09
4	-2	-10	12.24	10.86	4	J	2	4.85	-4.94	4	7	21	4.32	4.91
4	-2	-9	5.13	4.48	4	J	2	5.05	-5.53	4	7	22	5.43	-5.43
4	-2	-8	6.37	6.52	4	J	2	7.68	-8.24	4	7	23	10.57	10.31
4	-2	-7	6.36	-6.05	4	J	2	4.13	4.57	4	7	24	5.44	5.55
4	-2	-6	2.49	1.78	4	J	2	2.65	-2.44	4	7	25	8.04	7.68
4	-2	-5	6.45	-6.45	4	J	2	4.82	4.58	4	7	26	4.73	-4.65
4	-2	-4	17.41	-15.82	4	J	2	7.04	7.32	4	7	27	3.33	-3.75
4	-2	-3	3.42	-2.78	4	J	2	0.50	0.47	4	7	28	10.34	-9.40
4	-2	-2	11.07	-10.34	4	J	2	3.25	9.54	4	7	29	6.05	-4.93
4	-2	-1	11.07	-10.47	4	J	2	8.63	8.63	4	7	30	8.17	-6.97
4	-2	0	3.17	2.08	4	J	2	9.55	3.52	4	7	31	6.62	-5.32
4	-2	1	3.50	-8.35	4	J	2	4.22	-3.78	4	7	32	1.62	-2.02
4	-2	2	4.44	-3.67	4	J	2	0.61	4.39	4	7	33	4.24	3.93
4	-2	3	7.32	7.73	4	J	2	9.22	-8.97	4	7	34	1.89	-1.65
4	-2	4	6.15	5.83	4	J	2	5.95	-5.45	4	7	35	2.14	1.69
4	-2	5	6.85	6.55	4	J	2	2.51	-2.10	4	7	36	2.43	2.72
4	-2	6	3.63	3.80	4	J	2	6.61	-6.40	4	7	37	8.56	7.33
4	-2	7	2.63	2.57	4	J	2	2.43	-2.21	4	7	38	3.17	3.48
4	-2	8	6.14	6.13	4	J	2	3.43	-5.24	4	7	39	1.00	6.03
4	-2	9	4.74	4.62	4	J	2	4.13	4.50	4	7	40	1.22	1.56
4	-2	10	5.07	5.73	4	J	2	4.18	4.18	4	7	41	10.04	-9.03
4	-2	11	8.35	8.80	4	J	2	6.39	6.39	4	7	42	3.65	-2.43
4	-2	12	3.54	-3.41	4	J	2	4.25	4.25	4	7	43	2.34	-2.32
4	-2	13	1.39	3.20	4	J	2	3.56	3.62	4	7	44	13.35	-13.12
4	-2	14	3.82	3.96	4	J	2	3.57	3.13	4	7	45	1.03	-1.53
4	-2	15	12.80	-12.19	4	J	2	4.55	-4.56	4	7	46	2.78	-2.77
4	-2	16	7.63	-6.88	4	J	2	1.34	-2.13	4	7	47	1.05	-7.85
4	-2	17	20.30	-18.80	4	J	2	7.21	-6.74	4	7	48	3.67	6.08
4	-2	18	7.33	-6.40	4	J	2	6.76	-8.09	4	7	49	3.31	3.34
4	-2	19	12.13	-11.44	4	J	2	3.37	-3.02	4	7	50	5.33	5.54
4	-2	20	11.73	-10.93	4	J	2	7.33	-6.88	4	7	51	4.42	4.92
4	-2	21	1.77	1.75	4	J	2	2.93	2.66	4	7	52	5.95	6.30
4	-2	22	7.44	-6.28	4	J	2	5.11	5.15	4	7	53	2.76	2.12
4	-2	23	1.12	0.98	4	J	2	4.97	5.07	4	7	54	5.28	4.95
4	-2	24	15.53	15.18	4	J	2	5.73	5.87	4	7	55	3.85	-3.90
4	-2	25	4.61	3.66	4	J	2	4.01	4.24	4	7	56	6.59	6.17
4	-2	26	8.51	8.40	4	J	2	1.63	1.75	4	7	57	13.77	-12.74
4	-2	27	10.67	14.19	4	J	2	2.45	1.63	4	7	58	3.68	-0.38
4	-2	28	7.62	7.18	4	J	2	5.04	-5.04	4	7	59	4.73	3.84
4	-2	29	5.43	5.40	4	J	2	2.95	-2.98	4	7	60	13.56	-12.00
4	-2	30	2.35	2.42	4	J	2	5.58	-5.33	4	7	61	3.54	-3.13
4	-2	31	2.55	-2.81	4	J	2	3.07	-8.27	4	7	62	2.81	-2.82
4	-2	32	6.66	6.03	4	J	2	2.35	-2.34	4	7	63	5.26	-4.70
4	-2	33	5.53	5.91	4	J	2	7.92	-7.42	4	7	64	10.41	9.35
4	-2	34	1.75	1.85	4	J	2	7.84	-7.23	4	7	65	5.13	4.75
4	-2	35	9.55	-9.00	4	J	2	2.93	-2.44	4	7	66	1.52	1.49
4	-2	36	4.64	4.73	4	J	2	7.47	6.84	4	7	67	11.75	11.13
4	-2	37	5.63	-5.11	4	J	2			4	7	68		

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
5	-2	4	5.37	5.06	5	5	3	5.71	6.26	6	-1	-4	4.17	4.08	
5	-2	5	4.22	5.41	5	5	-11	4.88	-4.32	6	-1	-3	7.33	7.45	
5	-2	6	6.31	6.73	5	5	-9	5.86	-5.40	6	-1	-2	8.01	8.60	
5	-1	-16	3.21	3.61	5	5	-8	6.73	-0.17	6	-1	0	3.87	3.74	
5	-1	-12	5.25	-5.79	5	5	-5	6.43	6.37	6	-1	2	3.72	-4.12	
5	-1	-11	7.45	-7.36	5	5	-4	4.22	4.24	6	-1	4	5.61	-6.05	
5	-1	-11	1.07	-1.53	5	5	-3	3.67	3.91	6	-1	5	6.76	-7.08	
5	-1	-8	11.17	-11.10	5	5	-2	8.51	8.30	6	-1	6	1.58	-1.60	
5	-1	-8	8.76	-7.77	5	5	-1	4.58	4.67	6	-1	7	3.65	-3.33	
5	-1	-6	12.31	-11.69	5	5	0	3.01	3.41	6	0	-11	0.25	-1.15	
5	-1	-4	4.87	4.65	5	5	-7	4.16	4.49	6	0	-10	3.53	3.23	
5	-1	-2	11.37	11.38	5	5	-7	4.60	4.43	6	0	-9	2.15	1.33	
5	-1	-1	7.65	7.64	5	5	-6	5.57	5.31	6	0	-8	3.94	4.04	
5	-1	0	3.39	3.33	5	5	-5	4.47	4.65	6	0	-7	3.73	3.70	
5	-1	1	12.06	12.43	5	5	-4	6.56	6.28	6	0	-6	3.20	3.43	
5	-1	2	4.27	4.87	5	5	-3	3.03	1.76	6	0	-5	5.33	-5.55	
5	-1	3	4.21	4.42	5	5	-1	3.41	3.28	6	0	-4	6.28	-6.85	
5	-1	4	8.14	8.01	5	5	0	1.30	-0.95	6	0	-3	3.37	-3.27	
5	-1	5	1.52	-1.59	5	5	-7	4.29	-17.32	6	0	-2	5.67	-6.34	
5	-1	6	1.35	-1.81	5	5	-9	2.93	-17.94	6	0	-1	5.65	-6.21	
5	-1	8	4.75	-4.87	5	5	-7	6.30	14.76	6	0	-12	7.71	9.22	
5	-1	14	3.63	-4.43	5	5	-6	3.15	-9.99	6	0	-11	5.33	6.04	
5	-1	13	7.46	-7.62	5	5	-4	5.33	-2.10	6	0	-9	6.66	7.73	
5	-1	11	5.33	-5.25	5	5	0	3.34	-2.96	6	0	-8	6.65	-7.10	
5	-1	10	4.46	-4.59	5	5	-3	5.73	-5.66	6	0	-7	5.19	-5.90	
5	-1	9	1.33	1.53	5	5	-6	4	2.03	6	0	-6	11.13	-12.52	
5	-1	8	5.41	-5.41	5	5	-13	5.07	-0.31	6	0	-5	1	-14.27	
5	-1	7	4.73	4.69	5	5	-12	4.13	-1.00	6	0	-4	3.36	-3.62	
5	-1	6	8.65	8.10	5	5	-10	2.11	-4.82	6	0	-3	5.40	-5.80	
5	-1	5	9.35	9.05	5	5	-9	7.50	3.31	6	0	-2	4.43	5.05	
5	-1	4	3.12	9.71	5	5	-8	4.42	4.40	6	0	-1	6.38	6.38	
5	-1	3	8.17	8.44	5	5	-6	9.06	12.35	6	0	-11	4.56	4.99	
5	-1	2	5.52	-5.80	5	5	-2	7.08	-7.47	6	0	-9	2.61	-3.14	
5	-1	1	3.23	-3.24	5	5	-1	4.31	-3.45	6	0	-8	0.31	-6.11	
5	-1	0	7.37	-7.37	5	5	0	2.86	-3.63	6	0	-7	7.72	-8.48	
5	-1	7	3.47	-3.71	5	5	-1	7.55	-6.27	6	0	-6	7.61	-8.31	
5	-1	9	3.30	-3.70	5	5	-2	3.46	-3.20	6	0	-5	4.83	-5.27	
5	-1	15	2.70	-3.02	5	5	-3	4.23	-4.25	6	0	-4	6.02	-6.75	
5	-1	11	6.33	6.38	5	5	-4	4.83	-4.40	6	0	-3	4.75	-5.09	
5	-1	10	2.21	2.08	5	5	-4	3.49	2.42	6	0	-2	2.29	2.66	
5	-1	9	5.00	5.47	5	5	-4	5.26	4.45	6	0	-2	6.50	8.03	
5	-1	8	10.21	10.61	5	5	-11	6.56	4.27	6	0	-1	3.36	4.59	
5	-1	6	9.66	10.21	5	5	-10	4.63	6.01	6	0	-3	7.17	-8.43	
5	-1	5	8.87	8.81	5	5	-8	3.40	2.75	6	0	-3	5.65	-6.28	
5	-1	4	2.55	1.72	5	5	-7	2.87	-1.31	6	0	-6	5.12	-5.88	
5	-1	3	6.24	6.78	5	5	-6	5.07	-6	6	0	-4	1.02	1.26	
5	-1	2	2.50	-1.36	5	5	-4	8.55	-8.07	6	0	-3	1.38	4.28	
5	-1	1	3.13	-9.44	5	5	-3	6.45	-6.25	6	0	-2	3.29	3.36	
5	-1	0	6.12	-6.22	5	5	-2	2.38	-2.31	6	0	-1	5.81	6.59	
5	-1	7	7.71	8.27	5	5	-4	8.62	-7.63	6	0	-3	2.35	2.63	
5	-1	3	4.34	-4.39	5	5	-4	2.43	-1.67	6	0	-6	4.87	5.79	
5	-1	4	8.44	-9.32	5	5	-4	1	0.37	6	0	-4	6.47	7.34	
5	-1	5	3.11	-3.11	5	5	-4	2	2.05	6	0	-4	6.32	7.22	
5	-1	7	7.18	7.76	5	5	-4	3	2.37	6	0	-2	2.26	2.64	
5	-1	12	2.18	2.36	5	5	-4	1.12	1.25	6	0	-5	7	3.76	
5	-1	10	9.84	10.43	5	5	-5	1.97	1.96	6	0	-6	5.51	5.88	
5	-1	9	3.21	3.21	5	5	-6	5.76	5.69	6	0	-5	4.34	4.61	
5	-1	8	6.33	7.16	5	5	-4	7	2.22	6	0	-3	4.13	4.48	
5	-1	7	7.44	7.64	5	5	-3	3.37	3.19	7	0	-7	8	3.43	
5	-1	6	3.15	-3.56	5	5	-3	3.84	3.29	7	0	-6	3.43	-17.44	
5	-1	5	4.23	-4.50	5	5	-11	4.71	-3.31	7	0	-5	12	2.53	
5	-1	3	3.23	-9.07	5	5	-3	3.23	-2.78	7	0	-5	8	1.44	
5	-1	2	2.69	-2.35	5	5	-8	7.12	-7.09	7	0	-3	1.27	-5.48	
5	-1	1	3.23	-9.73	5	5	-7	2.14	-3.00	7	0	-4	12	6.50	
5	-1	0	16.64	-10.30	5	5	-6	7.84	-7.98	7	0	-2	9	0.97	
5	-1	2	2.95	-2.83	5	5	-5	6.26	-6.12	7	0	-1	4	1.03	
5	-1	3	6.75	-7.33	5	5	-3	4.36	-3.96	7	0	-7	1.03	-1.46	
5	-1	4	3.23	-3.53	5	5	-2	2.37	1.95	7	0	-6	1.00	-3.57	
5	-1	6	2.37	3.23	5	5	-1	4.73	4.33	7	0	-2	6.34	-1.28	
5	-1	7	3.73	4.36	5	5	0	1.35	-1.72	7	0	-6	1.03	-0.73	
5	-1	14	2.92	3.24	5	5	-1	5.04	4.78	7	0	-3	1.00	4.61	
5	-1	12	6.77	7.74	5	5	-2	6.15	6.01	7	0	-3	8	3.20	
5	-1	9	2.61	3.38	5	5	-3	3.02	2.76	8	0	-5	0	0.73	
5	-1	8	6.35	-6.30	5	5	-4	6.30	6.75	8	0	-4	0.30	-0.83	
5	-1	6	2.43	-2.00	5	5	-1	2.17	2.31	8	0	-3	8	0.97	
5	-1	5	16.04	-10.22	5	5	-7	1.93	1.80	8	0	-4	0.97	-3.41	
5	-1	4	5.83	-5.68	5	5	-2	13	6.33	6.57	8	0	-3	3.20	3.20
5	-1	3	6.85	-7.26	5	5	-2	12	3.03	-3.20	8	0	-2	0.73	-3.84
5	-1	2	6.33	-6.47	5	5	-2	11	8.48	-8.45	8	0	-1	0.30	-0.83
5	-1	1	1.63	-1.80	5	5	-2	8	6.75	-6.67	8	0	-9	8	0.97
5	-1	0	2.44	-3.11	5	5	-2	7	6.46	-7.11	8	0	-8	0.97	-3.41
5	-1	2	4.43	4.28	5	5	-2	4	3.93	4.10	8	0	-7	8	0.97
5	-1	3	4.55	4.55	5	5	-2	4	3.38	4.10	8	0	-6	8	0.97
5	-1	4	9.31	6.55	5	5	-2	3	3.60	3.72	8	0	-5	8	0.97
5	-1	5	1.33	1.85	5	5	-2	1	3.44	3.42	8	0	-4	8	0.97
5	-1	6	1.85	2.04	5	5	-2	0	8.22	8.21	8	0	-3	8	0.97
5	-1	7	1.18	-1.83	5	5	-2	1	2.35	1.55	8	0	-2	8	0.97
5	-1	8	3.13	-3.64	5	5	-2	2	7.30	7.50	8	0	-1	8	0.97
5	-1	9	6.42	-7.10	5	5	-2	3	2.32	2.36	8	0	-1	8	0.97
5	-1	10	3.32	-3.71	5	5	-2	6	2.90	-3.07	8	0	-1	8	0.97
5	-1	11	3.33	-4.86	5	5	-2	7	3.63	-3.63	8	0	-1	8	0.97
5	-1	12	3.66	-10.16	5	5	-1	15	4.92	-5.22	8	0	-1	8	0.97
5	-1	13	1.55	-1.88	5	5	-1	14	2.32	-2.05	8	0	-1	8	0.97
5	-1	14	2.35	-3.19	5	5	-1	13	3.33	-3.49	8	0	-1	8	0.97
5	-1	15	4.42	-4.92	5	5	-1	12	7.44	-8.27	8	0	-1	8	0.97
5	-1	16	2.61	2.73	5	5	-1	11	2.46	-2.00	8	0	-1	8	0.97
5	-1	17	2.67	2.48	5	5	-1	10	1.73	-1.87	8	0	-1	8	0.97
5	-1	18	0.74	0.74	5	5	-1	9	6.03	6.10	8	0	-1	8	0.97
5	-1	19	4.44	4.51	5	5	-1	8	4.23	4.19	8	0	-1	8	0.97
5	-1	20	5.44	6.80	5	5	-1	7	11.09	11.22	8	0	-1	8	0.97

4.4. Strukturbeschreibung

Die Struktur entsteht durch die Packung zweikerniger $(\text{CO})_4\text{ReSCS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ - Moleküle. Die Bezeichnung der einzelnen Atome und die berechneten Bindungsabstände sind aus Abb. 5 zu entnehmen. Abb. 6 zeigt eine räumliche Darstellung des Moleküls. In den Tab. 7 und 8 sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel zusammengestellt.

Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, werden die beiden zentralen Rheniumatome durch zwei Schwefelatome aus verschiedenen $(\text{CO})_4\text{ReSCS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ - Gruppen verknüpft. Der so entstandene $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vierring enthält in seinem Schwerpunkt das Symmetriezentrum. Je vier Carbonylgruppen vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordination des Rheniums. Beide verknüpfenden Schwefelatome gehören zu zwei verschiedenen Trithiocarbonatgruppierungen, deren Ebenen, transständig zueinander, einen stumpfen Winkel mit dem $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ - Vierring bilden.

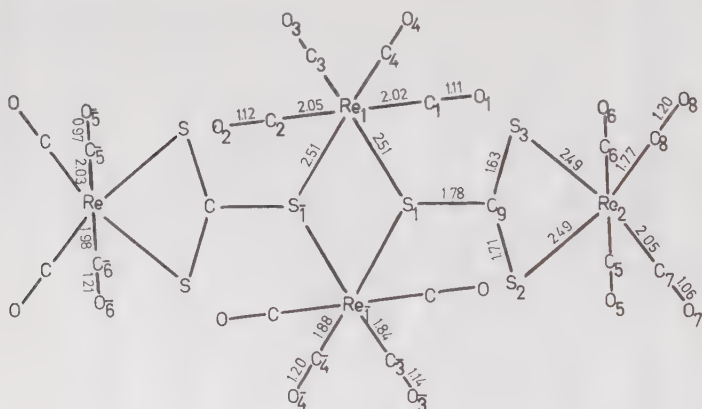


Abb. 5 : Bindungsabstände

Die beiden noch freien Schwefelatome der CS_3 -Gruppen binden nun jeweils ein weiteres Rheniumatom und erzeugen so zwei CS_2Re -Vierringe. Auch die Koordination dieser zwei Rheniumatome ist verzerrt oktaedrisch. Den Rest der Liganden stellen insgesamt acht Carbonylgruppen. So ist, wie die Abb. 6 zeigt, ein Molekül entstanden, das eine gedrungene, nach allen Seiten von Carbonylgruppen abgeschirmte Einheit darstellt.

Damit konnten in der Röntgenuntersuchung die Stöchiometrie und der molekulare Aufbau der Verbindung ermittelt werden. Für die Nomenklatur kommen mehrere Vorschläge in Betracht:

1. μ -Bis(tetracarbonylrhenium (+I))-bis [tetracarbonyl(trithiocarbonato) rhenium (+I)]
2. Bis [tetracarbonyl {tetracarbonyl(trithiocarbonato) rhenium} - rhenium]
3. Bis- μ -trithiocarbonato(S, S', μ_2 -S'')-tetrakis [abcf-tetracarbonylrhenium (I)]

Der Kürze halber haben wir uns für die erste Benennung entschieden.

Alle Re-S-Abstände werden beinahe gleich lang berechnet, wobei die zum $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ -Vierring gehörigen mit $2.51 \text{ \AA}$ geringfügig länger sind als die aus dem $\text{C-S}_2\text{-Re}$ -Ringsystem mit $2.49 \text{ \AA}$. Sie entsprechen der Summe der kovalenten Radien von Rhenium ⁶⁾ und Schwefel ⁷⁾ und passen noch besser als die Werte aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$ in das Bild der bisher bekannten $\text{Re}(\text{+I})\text{-S}$ -Bindungslängen. Die bislang beschriebenen Abstände betragen 2.50 und $2.53 \text{ \AA}$ im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ⁹⁾, $2.48 - 2.52 \text{ \AA}$ im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$ ⁸⁾ und $2.49 \text{ \AA}$ im $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ⁴⁾. Die Koordinationswinkel S-Re-S unterscheiden sich. Die im $\text{Re-S}_2\text{-Re}$ -Vierring sind mit 78.6° um fast 10° größer als die im $\text{CS}_2\text{-Re}$ -Ring. Diese Winkel finden sich im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$ bzw. in $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ wieder. Sie drücken

die unterschiedliche Verzerrung der oktaedrischen Koordination des Rheniums aus.

Die Störung des Oktaeders setzt sich in der Koordination der Carbonylgruppen fort. Hier sind jedoch die Re-C-Abstände der zum zentralen Ring gehörenden Re-Atome (Re_1 und Re_1) von denen der übrigen beiden zu trennen. Während die Abstände $\text{Re}_1\text{-C}$ eine deutliche Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Längen ermöglichen, lassen sie diese Unterteilung am Re_2 nicht mehr zu. Am Re_1 ist die bereits am Beispiel des $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\right]_2$ beschriebene Verkürzung der zum Schwefel trans-ständigen, der äquatorialen Re-C-Abstände festzustellen. Die größeren Re-C_{axial}-Abstände (2.02 und 2.05 Å) sind dafür fast identisch mit den im $\left[\text{Re}(\text{CO})_5\right]_2$ ^{10, 11)} gefundenen. Hand in Hand mit der Verkürzung der äquatorialen Re-C-Bindungslängen geht eine Verlängerung der entsprechenden C-O-Abstände (C-O_{äquat.}: 1.14 - 1.20 Å) und umgekehrt (C-O_{axial}: 1.11 - 1.12 Å).

Am Re_2 findet man eine teilweise Umordnung der zunächst erwarteten Re-C- und C-O-Abstände. Die äquatoriale $\text{Re}_2\text{-C}_7$ -Bindung ist zum Beispiel mit 2.05 Å länger als die axiale $\text{Re}_2\text{-C}_6$ -Bindung mit 1.98 Å. Entsprechendes gilt für die beiden C-O-Abstände: $\text{C}_7\text{-O}_7 = 1.06$ Å ist kürzer als $\text{C}_6\text{-O}_6 = 1.21$ Å. Wenn auch diese Aussagen der großen Koordinatenfehler wegen, wie bereits in 3.4. erwähnt, Einschränkungen unterliegen, so muß doch auf die ähnlichen Verhältnisse beim $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$ ⁸⁾ hingewiesen werden.

Die Verknüpfung aller vier Rheniumatome im Molekül besorgen zwei Tri-thiocarbonatgruppen. Diese CS_3 -Gruppierungen sind wie erwartet planar. Die Winkelsumme am zentralen C-Atom beträgt 360° , die einzelnen Koordinationswinkel weichen wenig von 120° ab. Die C-S-Abstände variieren von 1.63 bis 1.78 Å. Solche unterschiedlichen Werte wurden auch bei einer Röntgenstrukturuntersuchung an der Trithiokohlensäure ermittelt

(1.69 - 1.77 Å) ²⁴⁾, während im $\left[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2 \right]^{2-}$ - Anion mit 1.68 - 1.70 Å fast gleich lange C-S-Längen beschrieben werden ²⁵⁾. Bei der Diskussion des $\text{SC}(\text{SH})_2$ versuchen die Autoren den verschiedenen C-S-Abständen Bindungsordnungen zuzuteilen. Sie gelangen zu Werten von 1.30 für den längsten (1.76 Å) und 1.70 für den kürzesten (1.69 Å) Abstand. Wenn solche Aussagen auch wenig differenziert erscheinen, so gilt doch als sicher, daß im vorliegenden Fall allen C-S-Bindungen erhebliche Doppelbindungsanteile zukommen. Denn als wahrscheinlichster und durch Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen ²⁶⁾ belegter Wert für die C-S-Einfachbindung gilt 1.81 bis 1.82 ^{27, 28)}. Die Summe der kovalenten Radien nach Pauling ⁷⁾ beträgt ebenfalls 1.04 + 0.77 = 1.81 Å. Zum anderen werden in Verbindungen, in denen auch Doppelbindungsanteile zu erwarten sind, wie z.B. in den Dithiocarbamaten, ähnliche C-S-Abstände gefunden. Im $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ ²²⁾ betragen sie im Mittel 1.72 Å und im $\text{ReN}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ²³⁾ 1.73 Å.

Der Re-Re-Abstand im Ring ist mit 3.887 Å völlig identisch mit dem aus $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3 \right]_2$ bekannten Wert, so daß auch hier jegliche Metall-Metallbindung ausgeschlossen werden kann. Die $\text{Re}_1\text{-Re}_1$ - Verbindungslinie enthält eine pseudo-zweizählige Axe, deren Symmetrie hauptsächlich durch die am S_1 gebundenen großen $\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ - Reste gestört wird.

Die Koordinationswinkel des Schwefels weichen wiederum vom Tetraederwinkel ab. Es finden sich Werte von 101 bis 85,5°.

Da die kürzesten intermolekularen Abstände über 3,5 Å liegen, wird man hier nur noch von van der Waalsschen Kräften sprechen können.

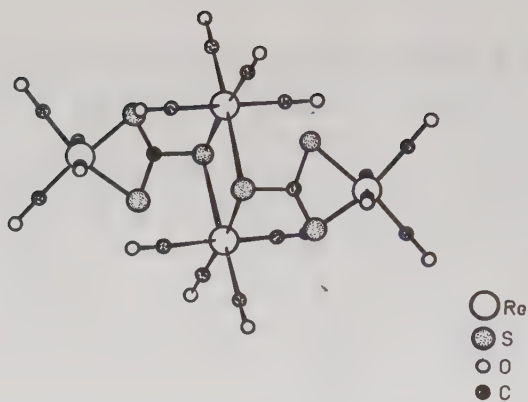


Abb. 6 : Räumliche Darstellung des Moleküls

Bindende Abstände

1. Zentrale $S_2Re(CO)_4$ - Gruppierung

Re_1	-	S_1	2.512	0.002
Re_1	-	S_{-1}	2.514	0.001
Re_1	-	C_1	2.020	0.002
Re_1	-	C_2	2.049	0.002
Re_1	-	C_3	1.841	0.002
Re_1	-	C_4	1.885	0.001
C_1	-	O_1	1.111	0.076
C_2	-	O_2	1.115	0.068
C_3	-	O_3	1.143	0.081
C_4	-	O_4	1.197	0.024

2. Periphere $SCS_2Re(CO)_4$ - Gruppierung

Re_2	-	S_2	2.493	0.009
Re_2	-	S_3	2.487	0.012
Re_2	-	C_5	2.032	0.077
Re_2	-	C_6	1.976	0.049
Re_2	-	C_7	2.050	0.091
Re_2	-	C_8	1.771	0.061
C_5	-	O_5	0.975	0.099
C_6	-	O_6	1.207	0.074
C_7	-	O_8	1.058	0.101
C_8	-	O_8	1.211	0.079
C_9	-	S_1	1.779	0.013
C_9	-	S_2	1.627	0.012
C_9	-	S_3	1.707	0.009

Tab. 7 : Atomabstände mit Standardabweichungen in Å

Winkel

S_1	-	Re_1	-	$S_{\bar{1}}$	78.64	0.21
C_1	-	Re_1	-	S_1	99.52	0.91
C_1	-	Re_1	-	$S_{\bar{1}}$	87.60	0.90
$Re_{\bar{1}}$	-	Re_1	-	C_1	90.43	0.82
$Re_{\bar{1}}$	-	Re_1	-	C_2	90.29	0.52
C_2	-	Re_1	-	S_1	83.74	1.14
C_2	-	Re_1	-	$S_{\bar{1}}$	89.87	1.00
C_3	-	Re_1	-	C_4	84.33	2.10
$S_{\bar{1}}$	-	Re_1	-	C_4	176.76	0.81
S_1	-	Re	-	C_3	174.52	0.73
S_2	-	Re_2	-	S_3	69.82	0.38
S_2	-	Re_2	-	C_5	91.59	1.54
S_3	-	Re_2	-	C_5	87.67	1.01
S_2	-	Re_2	-	C_6	85.74	1.03
S_3	-	Re_2	-	C_6	87.68	1.01
C_7	-	Re_2	-	C_8	93.89	3.15
S_2	-	Re_2	-	C_8	169.04	4.11
S_3	-	Re_2	-	C_7	166.17	4.32
S_1	-	C_9	-	S_2	123.41	0.51
S_1	-	C_9	-	S_3	118.93	0.42
S_2	-	C_9	-	S_3	117.46	0.61

Forts. Seite 47

Forts. der Tabelle von Seite 46 :

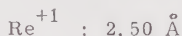
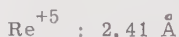
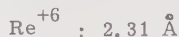
S_1	-	C_9	-	Re_2	177,41	1,06
Re_1	-	S_1	-	C_9	114,73	1,13
Re_1	-	S_1	-	Re_1	101,36	0,13
Re_2	-	S_2	-	C_9	87,06	0,14
Re_2	-	S_3	-	C_9	85,53	0,17
Re_1	-	C_1	-	O_1	177,12	2,47
Re_1	-	C_2	-	O_2	173,12	2,87
Re_1	-	C_3	-	O_3	179,03	2,89
Re_1	-	C_4	-	O_4	175,61	2,11
Re_2	-	C_5	-	O_5	165,28	4,13
Re_2	-	C_6	-	O_6	163,62	2,91
Re_2	-	C_7	-	O_7	165,19	3,98
Re_2	-	C_8	-	O_8	174,48	5,34

Tab. 8 : Bindungswinkel mit Standardabweichungen in °

5. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen

5.1. Bindungslängen Re-S in Rheniumverbindungen

Zum Zeitpunkt der Themenstellung waren in der Literatur keine Re-S - Abstände aus Strukturuntersuchungen bekannt, in denen Rhenium in niedrigen Oxydationsstufen vorliegt. Nur eine Arbeit aus dem Jahre 1966, in der der Abstand zu $2,30 - 2,33 \text{ \AA}$ bestimmt wurde, behandelte $\text{Re} [\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ ²⁹⁾ mit hoher Oxydationsstufe des Rheniums (formal +VI). In der Zwischenzeit sind noch zwei weitere Bindungslängen für Re(V)-S- Verbindungen bekannt geworden. Im $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ ²²⁾ und $\text{ReN}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ²³⁾ wurden sie zu $2,41_5 - 2,47 \text{ \AA}$ bzw. $2,38 - 2,39 \text{ \AA}$ bestimmt. Zwei Arbeiten aus der jüngsten Vergangenheit befassen sich nun auch mit Re(I)-S- Verbindungen und gelangen im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ⁹⁾ zu $2,50 \text{ \AA}$ und im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$ ⁸⁾ im Mittel zu $2,49 \text{ \AA}$. Gleichzeitig wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt mit dem Ergebnis, daß sich die Bindungslängen Re(I)-S zusammen mit den in der Diplomarbeit aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$, gewonnenen in die Reihe der beiden zuletzt genannten Verbindungen einordnen lassen. Es wurden Durchschnittswerte von $2,49 \text{ \AA}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$, von $2,55 \text{ \AA}$ in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ und $2,50 \text{ \AA}$ in $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}_2\text{CS}_3]_2$ gefunden. Damit sollte der mittlere Rhenium(+I)-Schwefelabstand bei $2,50 \text{ \AA}$ angesiedelt sein. Er kommt der Summe der kovalenten Einfach-Bindungsradien, die $2,55 \text{ \AA}$ beträgt, sehr nahe. Aus den bisher bekannten Strukturen ergibt sich folgendes Schema für die Re-S - Abstände:



5.2. Re-S₂-Re - Vierringe als Baueinheiten für Rhenium (I) - Schwefelverbindungen

Die Komplexe $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3 \right]_2$ und $\left[\left\{ \text{Re}(\text{CO})_4 \right\}_2 \text{CS}_3 \right]_2$ enthalten zwei fast identische Re-S₂-Re - Vierringe, beide planar, und die Re-Re-Verbindungsline, wie unter 3.4. und 4.4. ausgeführt, mit dem nicht bindenden Abstand von 3.886 Å.

Nach der Theorie sind sowohl die oktaedrische Koordination des Rheniums als auch die tetraedrische des Schwefels beträchtlich gestört. In beiden Fällen sind die Winkel kleiner als nach der entsprechenden Hybridisierung gefordert. Daraus folgt aber schon die planare Anordnung der vier Atome; denn bei ungefähr konstantem Re-S-Abstand können sich nur in der Ebene die größtmöglichen Winkel einstellen. Der stabile Ring hat sich nun so einreguliert, daß alle Winkel rund 10° kleiner wurden, als sie die Theorie für d²sp³-hybridisiertes Rhenium und sp³-hybridisierten Schwefel verlangt. Nähme man an, eines der Atome hätte seinen theoretischen Winkel beibehalten, so läßt sich an Hand einer kurzen geometrischen Betrachtung zeigen, daß dann andere Faktoren störend wirken. Bei einem Koordinationswinkel von 90° am Rhenium müßte auch der Winkel Re₁-S-Re₁ 90° betragen und der Re-Re-Abstand sich auf 3.60 Å verkürzen. Diese Anordnung für das große Re (I) dürfte bereits zu Metall-Metallabstoßung führen. Der Koordinationswinkel am Schwefel ist auch nach kleineren Winkeln variabel. Im $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3 \right]_2$ beträgt $\angle \text{PS}_1\text{Re}$ 83° und im Ni₅(C₅H₅)₄S₄ ist in einem gewellten Vierring NiS₂Ni ein Winkel Ni-S-Ni von 70° am dreibindigen Schwefel beschrieben³⁰⁾. Beliebte man am Schwefel den Tetraederwinkel, so vergrößerte sich der Re-Re-Abstand zwar auf 4.15 Å, der Winkel S₁-Re-S₁ läge jedoch mit 70.5° in einem kritischen Bereich.

5.3. Die Re-CO-Bindungsabstände in Abhängigkeit von den Donor- und π -Acceptoreigenschaften des Schwefels

Bei der Diskussion der Carbonylgruppen ist, wie schon des öfteren erwähnt, aus mehreren Gründen (s. unter 2.3.) mit erhöhten Fehlern zu rechnen. Deshalb sollten in erster Linie nicht die Absolutwerte der Bindungslängen betrachtet werden, sondern lediglich die Tendenz zur Verkürzung oder Verlängerung gegenüber dem Richtwert aus dem $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{Re-C} = 2.01 \text{ \AA}$; $\text{C-O} = 1.16 \text{ \AA}$). Dann fallen sofort die Verkürzungen der Re-C - Bindungen für Carbonylgruppen ins Auge, die transständig zu Schwefel angeordnet sind. Dazu verläuft im großen und ganzen parallel eine Aufweitung der C-O - Abstände. Diese Re-C-Abstände überschreiten kaum $1.90 \text{ \AA}$. Benutzt man die für die Deutung des Transeffektes gültige Erklärung, daß die Einführung schwächerer π -Acceptoren, wie Schwefel, zu einer Erhöhung der Rückbindung der dazu transständigen Liganden führt, so wird die Verkürzung der Re-C -Abstände verständlich.

Aus dieser Gruppe von kleineren Re-C - Bindungslängen fallen zwei ($\text{Re}_2\text{-C}_8$ in $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}_2\text{CS}_3]_2$ und Re-C_2 in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$) durch eine abermalige Verkürzung heraus. Um zu einer Erklärung zu gelangen, verdeutliche man sich, daß die CS_3 -Gruppierung im freien Zustand eine zweifach-negative Ladung trägt. Weil $\text{C}_9\text{-S}_3$ mit dem kleinsten Abstand den größten Doppelbindungsanteil besitzt, sollten sich die Ladungen hauptsächlich auf S_1 und S_2 verteilen. Während nun S_1 im Molekül die Ladung durch seine Dreibindigkeit mehr als ausgeglichen hat, sollte der zweibindige S_2 dies durch "Verschmierung" über $\text{S}_2\text{-Re}_2$ auf die transständige Carbonylgruppe tun. Ein ähnlicher Mechanismus ist für die eine Ladung tragende $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2$ -Gruppe zu finden. Hier müßte die "Verschmierung" über die kürzere Re-S_1 -Bindung zur transständigen Carbonylgruppe stattfinden.

Festzustellen ist jedoch, daß diese Tatbestände im $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ins Gegenteil verkehrt sind. Hier sind die axialen Re-C-Abstände kürzer als die äquatorialen. Allerdings ist die Störung der oktaedrischen Koordination durch den kleinen S-Re-S - Winkel von $68,8^\circ$ am größten. Derselbe Winkel wird zwar im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2 [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ bei einer normalen Verkürzung der zum Schwefel transständigen Re-C-Bindung beschrieben, doch hat hier die negative Ladung der Dithioformato-Gruppierung keine andere Möglichkeit, als sich gleichmäßig auf die Carbonylgruppen zu verteilen. Im $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ dagegen kann eine Wechselwirkung mit dem π -System des Phenylrings formuliert werden, so daß der normale trans-Effekt nicht voll zur Auswirkung gelangt.

Diese Fragen sollten nach Einführung eines Alkylrestes statt des Phenylrings, also durch eine Strukturaufklärung an einer Verbindung wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ beantwortet werden können. Dazu wäre jedoch eine höhere Präzision der Meßdaten zu fordern, die eine Berücksichtigung der Absorption durch Vermessen eines kugelförmigen Kristalls und eine anschließende Absorptionskorrektur enthielte.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Lindner und H. Weber,
Z. Naturforsch. 24b, 453 (1969).
- 2a) E. Lindner und K.M. Matejcek,
J. Organometallic Chem. 29, 283 (1971).
- 2b) E. Lindner und K.M. Matejcek,
J. Organometallic Chem. 34, 195 (1972).
- 3) E. Lindner und R. Grimmer,
J. Organometallic Chem. 25, 493 (1970).
- 4) G. Thiele und G. Liehr,
Chem. Ber. 104, 1877 (1971).
- 5) W. Weigl,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.
- 6) R.J. Doedens und L.F. Dahl,
J. Amer. chem. Soc. 87, 2576 (1965).
- 7) L. Pauling,
Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., Cornell University Press,
Ithaca, New York 1960.
- 8) W. Harrison, W.C. Marsh und J. Trotter,
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1009.
- 9) V.G. Albano, P.L. Bellon und G. Ciano,
J. Organometallic Chem. 31, 75 (1971).
- 10) N.J. Gapotchenko, N.V. Alescev, N.E. Kolobova, K.N. Anisimov,
J.A. Ronova und A.A. Johansson,
J. Organometallic Chem. 35, 3191 (1972).
- 11) L.F. Dahl, E. Ishishi und R.E. Rundle,
J. Chem. Phys. 26, 1750 (1957).

- 12) F.A. Cotton und C.H. Harris,
Inorg. Chem. 4, 330 (1965).
- 13) B.G. Kusnetsov und P.A. Koz'Min,
Zhur. strukt. Khim. 4, 55 (1963)
- 14) M. Elder, .
Inorg. Chem. 9, '762 (1970).
- 15) H. Kaesz, B. Fontal und R. Bau,
J. Amer. chem. Soc. 91, 1021 (1969).
- 16) M.R. Churchill und R. Bau,
Inorg. Chem. 7, 2606 (1968).
- 17) M.R. Churchill und R. Bau,
Inorg. Chem. 6, 2086 (1967).
- 18) J.R. van Wazer,
Phosphorus and its Compounds Vol.I, Interscience Publishers, Inc.
New York (1958).
- 19) B.R. Davies und J.A. Ibers,
Inorg. Chem. 10, 578 (1971).
- 20) P.W.R. Corfield, R.I. Doedens und J.A. Ibers,
Inorg. Chem. 6, 197 (1967).
- 21) R.J. Doedens und J.A. Ibers,
Inorg. Chem. 6, 205 (1967).
- 22) S.R. Fletcher und A.C. Skapski,
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1073.
- 23) S.R. Fletcher und A.C. Skapski,
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1079.
- 24) B. Krebs und G. Gattow,
Z. anorg. allg. Chem. 340, 294 (1965).

- 25) I.M.S. McKechnie, S.L. Miesel und I.C. Paul,
Chem. Comm, 1967, 153.
 - 26) L.E. Sutton (Editor),
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molcules
and Ions, The Chemical Society, Burlington House, W. 1,
London (1958).
 - 27) S.C. Abrahams,
Quart. Rev. 10, 407 (1956).
 - 28) E.G. Cox, G.A. Jeffrey,
Proc. Soc. (London) A 207, 110 (1951).
 - 29) R. Eisenberg und J.A. Ibers,
Inorg. Chem. 3, 111 (1966).
 - 30) H. Vahrenkamp und L.F. Dahl,
Angew. Chem. 81, 152 (1969).
-

LEBENS LAUF

- Geboren: 4. Juli 1939 in Königsberg/Pr.
- Schulbildung: Volksschule von 1945 bis 1950 in Bobengrün/Ofr.
Oberrealschule von 1950 bis 1952 in Hof/Bay.
und von 1952 bis 1959 in Regensburg.
Reifezeugnis vom 15. Juli 1959.
- Wehrdienst von Oktober 1959 bis September 1960.
- Studium der Geologie: Vom Wintersemester 1960/61 bis Wintersemester 1961/62 an der Universität Erlangen.
- Studium der Chemie: Seit Sommersemester 1962 an derselben Hochschule.
Vordiplom am 6. Dezember 1965
Hauptdiplom am 15. Februar 1970
- Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg: Vom 1. Mai 1969 bis 1. Juli 1970 als studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Juli 1970 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.
- Eheschließung: Am 23. August 1968 mit Brigitte Liehr, geb. Werkshage.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel.22990